

Traité d'Argentopotentiométrie

**Théorie et pratique du dosage
des halogénures**

TOME I

Etude Théorique

THÈSE

du Doctorat de l'Université de Lyon, section de Pharmacie

Présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
Le 13 Décembre 1965

par

Robert AIGLIN
PHARMACIEN

Né le 27 Décembre 1924
à Grasse (Alpes-Maritimes) France



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0013

Traité d'Argentopotentiométrie

**Théorie et pratique du dosage
des halogénures**

TOME I

Etude Théorique

THÈSE

du Doctorat de l'Université de Lyon, section de Pharmacie

Présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
Le 13 Décembre 1965

par

AIGLIN Robert
PHARMACIEN

Né le 27 Décembre 1924
à Grasse (Alpes-Maritimes) France



FACULTE MIXTE DE MEDECINE
ET DE PHARMACIE DE LYON

P E R S O N N E L D E L A F A C U L T E

Doyens Honoraires :

M. J. LEPINE - Membre de l'Institut
M. H. HERMANN - Correspondant de l'Institut

Doyen :

M. J. F. CIER

Assesseurs :

MM. M. LEVRAT
L. REVOL

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. COLLET, GUIART, PATEL, LEPINE, TRILLAT, MOURIQUAND, MAZEL,
GARIN, GATE, MARTIN, GABRIELLE, SANTY, DUCLOS, GUILLEMINET,
HERMANN, ROCHET, POLLOSSON.

PROFESSEURS

MM. CIBERT	Clinique Urologique
PONTHUS (détaché à Beyrouth)	Physique biologique
DECHAUME	Clinique Neuro-psychiatrique et d'hygiène mentale
CHAMBON	Chimie organique et toxicologie
WERTHEIMER	Clinique chirurgicale P
PAUPERT-RAVAULT	Clinique médicale B
FROMENT	Clinique et prophylaxie cardio- vasculaires
CROIZAT	Clinique médicale C
ENSEIME	Chimie biologique et médicale
MALLET-GUY	Clinique chirurgicale A
REVOL	Pharmacie galénique
PIGEAUD	Clinique obstétricale
BOURRET	Médecine du travail
LEVRAT	Clinique médicale A
SOHIER	Hygiène et action sanitaire et sociale
NETIEN	Botanique et cryptogamie
BERTRAND	Clinique chirurgicale C
BADINAND	Chimie analytique pharmaceutique
DREVON	Pharmacie chimique et pharmaco- logie
ROCHE	Médecine légale et déontologie

.../...

MM. REVOL	Médecine générale
GOINARD	Thérapeutique chirurgicale
CLER André	Pharmacie chimique et Pharmacologie
PONT Maurice	Médecine générale
TRAEGER	Médecine générale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. ROMAN	Parasitologie
FEROLDI	Anatomie pathologique
MORET	Physique biologique
ODDOUX	Botanique et cryptogamie
DE SOLLIERS	Chimie analytique
DESPIERRES	Médecine générale
GARIN	Parasitologie
TOLOT	Médecine du travail

MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES TITULAIRES

MM. CREYSSEL Roger	Chimie biologique
THIVOLET	Hygiène
PINET	Electro-Radiologie
GUYOTAT	Neuro-psychiatrie
DESCOTES	Chirurgie générale
JOUVET	Pathologie expérimentale
PEYRIN	Physique biologique
TOMMASI	Anatomie pathologique
BUFFARD	Electro-radiologie
LEJEUNE	Médecine générale et thérapeutique
DE MOURGUES F.	Stomatologie
NAUSSAC	Maladies infectieuses
REBOUILLAT	Chirurgie générale
ROMAGNY	Pédiatrie
DELAHAYE	Médecine générale
GIRAUD	Electro-radiologie diagnostic et thérapeutique
DELEUZE	Anesthésiologie
MICHEL	Anesthésiologie
FRANCOIS	Pédiatrie et puériculture
MICHOULIER	Chirurgie générale
COLOMB	Dermatologie
LAMBERT	Médecine générale
FRIES	Médecine générale
GILLY	Pédiatrie
ROBERT	Médecine générale
BOUCHET	Anatomie
BETHENOD	Pédiatrie
GERMAIN	Immunologie, sérologie, hématologie
KALB	Pneumo-phtisiologie
LARBRE	Pédiatrie
SOUSTELLE	Chirurgie générale
VIALA	Médecine générale
VINCENT	Bactériologie, parasitologie, virologie
GOLIN	Médecine légale

.../...

MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES STAGIAIRES

MM. FAVRE-GILLY	Hématologie
GIROD	Histologie et embryologie
GRAS	Chimie biologique
MALLEIN	Chimie analytique
RIFTAT	Hygiène
FLANDROIS	Physiologie
VIALLIER-RAYNARD	Bactériologie
ROLLET	Pharmacie galénique

AGREGES EN EXERCICE

MM. BONAMOUR	Ophtalmologie
DE MOURGUES Georges	Chirurgie générale
DEVIC	Médecine générale
DUMONT Martial	Obstétrique
DURAND	Urologie
FRANCILLON	Chirurgie générale
SAUBIER	Chirurgie générale
SCHOTT	Neuro-psychiatrie
ALLEGRE	Neuro-chirurgie
CHASSARD	Electro-radiologie
FAYASSE	Orthopédie
GAILLARD	Oto-rhino-laryngologie
GARDE	Médecine générale
HUGONNIER	Ophthalmologie
MARET	Chirurgie générale
MORNEX	Médecine générale
MOUNIER-KUHN Alain	Chirurgie générale
NORMAND	Médecine générale
PERRIN André	Médecine générale
DUMAS	Stomatologie
GARMIER	Obstétrique
NOEL	Médecine générale
SCHNEPP	Orthopédie

Examineurs de la Thèse

Président : M. Le Professeur BERGER

Assesseurs : MM. Le Professeur REVOL
MM. " DREVON
MM. " GAUTHIER
MM. " DORCHE

A TOUS CEUX QUI M'ONT PERMIS DE REALISER CETTE THESE.

A MES PARENTS

qui m'ont entouré de leur affection et qui ayant reconnu ma vocation scientifique, m'ont donné les moyens de m'y consacrer en toute liberté.

A MA FEMME

dont l'affection me permet de consacrer une bonne partie de notre temps à mon activité scientifique.

A MES PROFESSEURS

qui, m'instruisant de leur science et de leur expérience, m'ont encouragé et conseillé si efficacement.

AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

qui permet à ses chercheurs d'aller à la découverte des lois du monde et de la vie, et de satisfaire leur besoin de vérité.

A MES CONFRERES PHARMACIENS

de toutes disciplines, qui de tout leur savoir et de tout leur coeur, se dévouent au soulagement des souffrances humaines.

A MES AMIS

Monsieur Jacques Chambron et Monsieur Giraudet, qui ont bien voulu m'assister dans mes calculs mathématiques.

A MES ENFANTS

qui ont toujours senti l'importance que cette thèse pouvait avoir eu dans ma vie.

A TOUS JE DEDIE CETTE THESE QUI LEUR DOIT TANT.

AUX MEMBRES DE MON JURY.

A Monsieur le Professeur BERGER qui m'accueillit dans son Laboratoire et me permit d'aborder ce travail de physicochimie qu'il m'inspira, grâce aux qualités scientifiques que j'ai acquises à ses côtés ; il a bien voulu accepter la présidence de ce jury, ce dont je lui suis respectueusement reconnaissant.

A Monsieur le Professeur REVOL, vice-doyen de la Faculté de Médecine et Pharmacie, qui m'honore grandement aujourd'hui par sa présence, après m'avoir toujours témoigné un intérêt attentif.

A Monsieur le Professeur DREVON qui a bien voulu se pencher sur cette thèse de physicochimie et me conseiller judicieusement.

A Monsieur le Professeur DORCHE, pour son estime, sa sympathie et sa confiance dans ma vocation scientifique.

A Monsieur le Professeur GAUTHIER, de la Faculté des Sciences qui m'ouvrit les portes du Laboratoire de chimie-physique et m'aida de ses vastes connaissances et de sa chaleureuse amitié.

SOMMAIRE.

Les différents chapitres de cette thèse sont les suivants :

	Pages
I°) <u>INTRODUCTION</u> n°	5
PRINCIPE DES DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES...n°	7
AVANTAGES DE LA METHODE ARGENTOPOTENTIOMETRIQUE.n°	7
IDEES DIRECTIVES.....n°	8
PLAN DE LA THESE.....n°	10
II°) <u>THERMODYNAMIQUE</u> n°	14
PRINCIPE DES DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.. n°	17
LIMITES PHYSIQUES DE LA SOLUTION ; LES ENERGIES MISES EN JEU..... n°	19
a) Energie calorifique..... n°	21
b) Energie pression-volume..... n°	21
c) Energie libre..... n°	21
DEFINITION DU POTENTIEL CHIMIQUE..... n°	22
POTENTIEL CHIMIQUE ET POTENTIEL ELECTRIQUE..... n°	23
ENTHALPIE..... n°	23
CONDITIONS DE REVERSIBILITE THERMODYNAMIQUE..... n°	25
POTENTIEL CHIMIQUE ET ACTIVITE..... n°	25
FORCE ELECTROMOTRICE ET POTENTIEL CHIMIQUE..... n°	27
POTENTIEL D'ELECTRODE ET POTENTIEL ELECTRIQUE.. n°	28
DEMI-PILE DE REFERENCE n°	30
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE POTENTIEL DE L'ELECTRODE SECONDAIRE DE REFERENCE.... n°	31
POTENTIEL D'ELECTRODE ET PRODUIT DE SOLUBILITE. n°	33

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SENSIBILITE DES DOSAGES.....	n°	34
<u>1ère Application</u> : ClAg	n°	34
<u>2ème Application</u> : BrAg	n°	37
<u>3ème Application</u> : IAg	n°	38
POTENTIEL EQUIVALENT.....	n°	38
CORRESPONDANCE ENTRE POTENTIELS EQUIVALENTS ET PRODUITS DE SOLUBILITE.....	n°	40
VARIATION DES POTENTIELS EQUIVALENTS AVEC LA TEMPERATURE.....	n°	42
<u>Application</u>	n°	43
1°) Calcul de $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$	n°	43
2°) Calcul des potentiels équivalents $E_{\text{eq}_{\text{XAg}}}$	n°	45
COMPARAISON DES POTENTIELS EQUIVALENTS OBTENUS A DES TEMPERATURES DIFFERENTES.....	n°	47
ACTIVITE ET CONCENTRATION.....	n°	48
COEFFICIENT D'ACTIVITE ET TEMPERATURE.....	n°	50
COEFFICIENT D'ACTIVITE ET SOLVANT.....	n°	51
POTENTIEL DE JONCTION.....	n°	51
1°) Les différents types de jonction ionique.....	n°	53
2°) Les différentes structures de jonction ionique.....	n°	55
Quelques exemples de potentiel de jonction.....	n°	56
Application à la réalisation de ponts salins.....	n°	57
Potentiels de jonction avec une solu- tion à solvant hydro-organique.....	n°	57
CONCLUSION GENERALE.....	n°	58
COMPLEMENT.....	n°	60

III°) <u>COURBES THEORIQUES DE PRECIPITATION</u>	n°	62
COURBES THEORIQUES : UN SEUL HALOGENURE	n°	65
Equations et courbes de précipitation dans le cas général.....	n°	68
Données initiales	n°	68
Première partie de la courbe	n°	69
Deuxième partie de la courbe	n°	70
Troisième partie de la courbe.....	n°	74
Quatrième partie de la courbe.....	n°	75
Extension de ces formules aux mesures potentiométriques	n°	78
Cas du dosage : Ion Argent par ion halogénure	n°	78
Première partie de la courbe	n°	78
Deuxième partie de la courbe	n°	78
Troisième partie de la courbe.....	n°	83
Influence sur les mesures de la dilution par la solution titrante.....	n°	83
1°) Dosage de $\text{Cl}^- 10^{-4}$ par $\text{Ag}^+ 10^{-2}$...	n°	83
2°) Dosage de $\text{Cl}^- 10^{-4}$ par $\text{Ag}^+ 10^{-3}$...	n°	83
3°) Dosage de $\text{Cl}^- 10^{-4}$ par $\text{Ag}^+ 10^{-4}$	n°	83
Conclusion	n°	85
Application numérique	n°	88
Facteurs déterminant la variation du potentiel au point équivalent	n°	90
Conclusion	n°	92
COURBES THEORIQUES : DEUX HALOGENURES	n°	93
Première partie de la courbe	n°	94
Deuxième partie de la courbe	n°	96

.....

...

.

.....

.....

.....

.....

.

.....

.....

.....

.....

.

.....

.

.....

.

.....

.....

.

.....

•

.....

.

.....

•

.....

.....

.

.....

.

.....

•

.....

.....

<u>Etude de l'équation</u>	n°	97
1°) Début de précipitation.....	n°	97
2°) Voisinage du premier point équivalent	n°	99
3°) Valeur de B^+ au premier point équivalent.....	n°	100
4°) Variation de B^+ aux envi- rons du premier point équivalent.....	n°	100
5°) Valeur de B^+ après le premier point équivalent	n°	100
Troisième partie de la courbe	n°	101
Etude de cette équation.....	n°	102
1°) Après le premier point équivalent et avec le début de précipitation du deuxième halogénure.....	n°	102
2°) Loin après le deuxième point équivalent.....	n°	103
Etude de quelques cas théorique :		
Influence des concentrations	n°	106
1°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux à la concentration $M=10^{-4}$ par $Ag^+.10^{-2}$	n°	106
2°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux en concentration $M = 10^{-3}$ par $Ag^+.10^{-1}$	n°	107
3°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux en concentration $M = 10^{-2}$ par $Ag^+.10^1$		
Choix des concentrations du deuxième halogénure, en tenant compte des produits de solubilité	n°	108
a) concentration maxima	n°	109
b) concentration minima	n°	110
1°) $Br^- + Cl^-$	n°	110
2°) $I^- + Br^-$	n°	110
3°) $I^- + Cl^-$	n°	111

Exemples théoriques de quelques erreurs dus à la méconnaissance des produits de solubilité.....	n°	112
1°) Dans le cas de Br^-/Cl^-	n°	112
2°) Dans le cas de I^-/Br^-	n°	112
3°) Dans le cas de I^-/Cl^-	n°	113
Exemples expérimentaux.....	n°	113
Dosages des halogénures aux concentra- tions élevées	n°	114
Conclusion	n°	114
<u>ETABLISSEMENT DES COURBES THEORIQUES.....</u>	n°	115
A) LE MATERIEL NECESSAIRE.....	n°	116
B) LE CALCUL DES COURBES THEORIQUES.....	n°	116
1°) Les données nécessaires au calcul....	n°	117
2°) Les différentes formules à utiliser selon les zones caractéristiques de la courbe de précipitation.....	n°	117
Exemple.....	n°	118
NOTE.....	n°	119
CONCLUSION.....	n°	121
<u>CALCUL DES PRODUITS DE SOLUBILITE DES COURBES DE PRECIPITATION EXPERIMENTALES.....</u>	n°	122
1°) FORMULE DE HAHN et KLOCKMANN	n°	124
Application numérique.....	n°	126
II°) GROUPE DES FORMULES APPLIQUANT DIRECTE- MENT L'EQUATION THEORIQUE.....	n°	128
1°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant Ag^+ , au point considéré de la courbe.....	n°	128

a) Transformation de l'équation fondamentale	n°	128
b) Exemple numérique.....	n°	130
2°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant le po- tentiel au point équivalent et le po- tentiel au point considéré de la cour- be de précipitation.....	n°	130
a) Transformation de l'équation fondamentale.....	n°	130
b) Exemple numérique.....	n°	133
3°) Calcul du produit de solubilité XAg en titrage, connaissant les potentiels en un point de la courbe, et en un au- tre point nettement en excès d'ions Ag^+	n°	134
Exemple numérique.....	n°	135
4°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant les po- tentiels en deux points de la courbe dont la position par rapport au point équiva- lent est exactement connue.....	n°	136
a) Etablissement de l'équation cor- respondance.. ..	n°	136
b) Calcul numérique.....	n°	138
III°) GROUPE DES FORMULES COMPARANT DEUX POINTS HOMOLOGUES PRIS SUR DEUX COURBES DIFFÉRENTES, MAIS DONT L'UNE EST PARFAI- TEMENT CONNUE.....	n°	140
1°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage par comparaison du potentiel équivalent avec celui d'une autre courbe dont le produit de solubilité est parfaitement connu.	n°	140
a) Etablissement de l'équation théorique.....	n°	140
b) Exemple numérique.....	n°	141
2°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, par comparaison de deux points homologues quelconques, mais dont l'un est pris sur une courbe dont le produit de solubilité est parfaitement connu.....	n°	141

a) Détermination de l'équation théorique.....	n°	142
b) Exemple numérique.....	n°	143
CONCLUSION	n°	145
IV°) <u>POTENTIOMETRIE</u>	n°	151
ELECTRODES.....	n°	153
NATURE DE L'ELECTRODE.....	n°	155
1°) L'électrode est de platine.....	n°	155
Conclusion.....	n°	156
2°) L'électrode est une électrode argent- halogénure d'argent.....	n°	157
Préparation des électrodes Ag/AgX....	n°	157
3°) L'électrode est une électrode d'argent amalgamé.....	n°	159
4°) L'électrode est une électrode d'ar- gent pur.....	n°	159
Avantages.....	n°	159
Forme de l'électrode.....	n°	159
a) Immersion dans une solution NO ₃ Ag N/10.....	n°	160
b) Immersion dans une solution contenant un précipité XAg....	n°	160
Préparation des électrodes d'argent...	n°	160
Préparation des électrodes d'argent par argenture.....	n°	161
Contact éventuel avec la paroi.....	n°	161
Entretien d'une électrode d'argent...	n°	161
a) Traitement mécanique.....	n°	163
b) Traitement électrolytique.....	n°	165
c) Traitement chimique.....	n°	165

But de ces traitements.....	n°	165
Conclusion.....	n°	166
REPRODUCTIBILITE DES POTENTIELS ELECTRIQUES DES ELECTRODES D'ARGENT.....	n°	166
COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE D'ARGENT EN SOLUTIONS NE CONTENANT PAS OU PEU d'IONS Ag^+ ou DANS L'EAU PURE.....	n°	168
Conclusion.....	n°	169
DISSOLUTION EVENTUELLE DE L'ELECTRODE d'ARGENT.....	n°	169
Conclusion.....	n°	170
5°) Electrodes échangeuses d'ions et électrodes poudre.....	n°	170
6°) Argentopotentiométrie avec électro- des de verre.....	n°	170
L'ELECTRODE ET SA DOUBLE COUCHE IONIQUE.....	n°	172
1°) Cas d'une électrode en milieu I_{Ag} ...	n°	173
a) Zone avant le point équivalent...	n°	173
- Points dont les potentiels sont stables : premiers points de la courbe.....	n°	173
- Points à potentiels instables points précédents le point équivalent.....	n°	173
b) Zone du point équivalent.....	n°	178
c) Zone après le point équivalent...	n°	178
2°) Cas d'une électrode en milieu Cl_{Ag} ..	n°	178
COMMENTAIRE.....	n°	179
ETUDE THEORIQUE.....	n°	180
Le potentiel d'électrode et les sys- tèmes oxydoréducteurs de l'eau.....	n°	184
1°) Potentiel minima.....	n°	184
Conclusion.....	n°	186
2°) Potentiel maxima.....	n°	189

Conclusion.....	n°	189
POTENTIELS REELS ET POTENTIELS APPARENTS....	n°	189
ELECTRODE ET FORCE IONIQUE.....	n°	190
EVALUATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE.....	n°	191
ELECTRODE et pH.....	n°	192
ELECTRODE ET SOLVANT.....	n°	193
ELECTRODE ET LUMIERE.....	n°	193
CONCLUSION.....	n°	194
JONCTION IONIQUE.....	n°	196
LE POTENTIEL DE JONCTION.....	n°	198
STABILITE DU POTENTIEL DE JONCTION.....	n°	199
CONCLUSION.....	n°	201
POTENTIOMETRIE.....	n°	203
LE POTENTIOMETRE.....	n°	204
LE CIRCUIT POTENTIOMETRIQUE.....	n°	204
CONCLUSION.....	n°	204
LE MONTAGE TITRIMETRIQUE.....	n°	205
ELECTRODE.....	n°	207
LA CUVE TITRIMETRIQUE.....	n°	207
LE PONT DE JONCTION.....	n°	207
L'AGITATEUR.....	n°	207
THERMOMETRE.....	n°	208
LA DEMI-PILE DE REFERENCE.....	n°	208
ISOTHERMIE.....	n°	209
L'ECLAIRAGE.....	n°	209

AGITATION PAR GAZ NEUTRE.....	n°	209
CONCLUSION.....	n°	210
LES TECHNIQUES DE MESURE.....	n°	211
LA COURBE DE PRECIPITATION.....	n°	214
1ère partie.....	n°	214
2ème partie.....	n°	215
3ème partie.....	n°	215
METHODES DE DOSAGE.....	n°	216
A) <u>Méthodes utilisant le potentiel au point équivalent</u>	n°	216
1°) Point équivalent par potentiel équivalent théorique.....	n°	216
2°) Point équivalent par potentiel équivalent expérimental.....	n°	216
3°) Point équivalent localisé au maximum de la dérivée.....	n°	219
a) Localisation du maximum de la dérivée.....	n°	219
b) Méthode par extrapolation.....	n°	223
4°) Point équivalent localisé au minimum de l'inverse de la dérivée.....	n°	225
a) Localisation directe du minimum de l'inverse de la dérivée.....	n°	225
b) Localisation par extrapolation graphique.....	n°	226
B) <u>Méthode de dosage sur pente potentiométrique ou D.S.P.</u>	n°	229
1°) Intérêt.....	n°	229
a) Dosage de I^-	n°	230
b) Dosage de Br^-	n°	230
c) Dosage de Cl^-	n°	230

2°) Réalisation d'un dosage D.S.P..	n°	230
a) Formation d'un précipité XAg.....	n°	230
b) Calcul du produit de solubilité et du décalage des potentiels d'électrode.....	n°	230
c) Réalisation des titrages et calcul de la prise d'essai..	n°	231
- formule.....	n°	231
- calcul.....	n°	232
d) Application à un dosage théorique.....	n°	233
- calcul du produit de solubilité.....	n°	233
- dosage théorique.....	n°	234
C) <u>Méthodes utilisant le produit de solubilité.....</u>	n°	236
1°) Principe du dosage au début de précipitation.....	n°	236
2°) Réalisation du dosage.....	n°	237
a) Premier temps.....	n°	237
b) Deuxième temps.....	n°	237
c) Troisième temps.....	n°	237
3°) Exemple de dosage théorique....	n°	238
4°) Exemples expérimentaux.....	n°	238
5°) Avantages de la méthode.....	n°	238
6°) Inconvénients de la méthode....	n°	239
7°) Application de la technique D.E.P. au dosage différentiel..	n°	241
8°) Etude théorique d'un dosage dans une dilution limite.....	n°	241
D) <u>Méthodes dosant par pAg, pX⁻ et Méthodes utilisant la détermination de la quantité d'ions argent ajoutés en excès et non précipités, ou par dpAg.....</u>	n°	243

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

1°) Méthodes par pAg ou pX.....	n°	243
2°) Méthodes par dpAg.....	n°	245
a) Technique expérimentale.....	n°	245
b) Technique mathématique.....	n°	246
Application.....	n°	249
Sensibilité de la méthode.....	n°	250
Correction tenant compte des ions X^- non précipités.....	n°	251
Inconvénients de la méthode.....	n°	255
Avantages de la méthode de dosa- ge par dpAg.....	n°	255
E) <u>Méthodes déterminant le point équi- valent comme étant celui de la stabilité maxima des potentiels mesurés, au phénomène d'agitation de la solution.....</u>	n°	256
F) <u>Dosages après substitution d'halogènes.....</u>	n°	256
G) <u>Méthodes par interpolation mathé- matique.....</u>	n°	257
1°) Incréments de volume constant....	n°	257
2°) Incréments donnant des vari- ations successives.....	n°	257
CONCLUSION DE L'ETUDE DES TECHNIQUES DE MESURES.....	n°	258
CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA POTENTIOMETRIE.....	n°	261
V°) <u>PRECIPITATION.....</u>	n°	264
LES ETAPES DE LA PRECIPITATION.....	n°	268
A) <u>Première étape de la précipitation : non saturation en XAg.....</u>	n°	272

B) <u>Deuxième étape de la précipitation :</u>	
<u>état colloïdal</u>	n° 273
GERMES DE CRISTALLISATION-POUVOIR ET VITESSE DE CRISTALLISATION.....	n° 273
PROCESSUS DE FORMATION DES GERMES DE CRISTALLISATION	n° 277
TRANSFORMATION DU GERME EN CRISTAL.....	n° 279
STRUCTURE DES MICELLES.....	n° 281
INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LES MICELLES	n° 283
ACTION DE SURFACE ENTRE LE PRECIPITE ET LA SOLUTION.....	n° 283
1°) Influence de la masse atomique...	n° 287
2°) Influence de l'insolubilité des combinaisons formées.....	n° 287
3°) Influence des valences.....	n° 287
4°) Adsorption comparée des cations..	n° 287
5°) Adsorption comparée des anions...	n° 287
6°) Adsorption comparée des anions et des cations.....	n° 288
a) Localisation du point iso- électrique dans le cas de I _{Ag}	n° 289
b) Localisation du point iso- électrique pour Br _{Ag}	n° 289
c) Le point isoélectrique dans le cas de Cl _{Ag}	n° 289
7°) Action antagoniste ou complémen- taire dans l'adsorption.....	n° 289
8°) Influence du solvant.....	n° 290
FACTEURS DE STABILITE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES.....	n° 290
1°) Importance de la charge portée par le micelle.....	n° 290

2°)	Influence de la nature de l'ion adsorbé.....	n°	290
3°)	Influence de la Température.....	n°	291
4°)	Rôle des facteurs de dispersion de la couche ionique diffuse.....	n°	291
5°)	Addition de non électrolytes.....	n°	293
6°)	Influence des conditions initia- les de la précipitation.....	n°	294
7°)	Influence stabilisatrice des po- lyélectrolytes colloïdaux.....	n°	295
8°)	Influence stabilisatrice des agents tensioactifs.....	n°	295
a)	les agents tensioactifs ca- tioniques.....	n°	296
b)	les agents tensioactifs anio- niques.....	n°	296
C)	Troisième étape de la précipitation : Vieillissement et floculation des suspensions colloïdales.....	n°	297
	LES CONDITIONS DE LA COAGULATION.....	n°	297
	LES FACTEURS DE COAGULATION DES SUSPEN- SIONS COLLOÏDALES.....	n°	298
1°)	Influence de la nature de l'ha- logénure d'argent formé.....	n°	298
2°)	Influence de la dilution du sol...	n°	298
3°)	Coagulation par les cations.....	n°	298
4°)	Coagulation par les anions.....	n°	298
5°)	Action antagoniste des ions de charge contraire.....	n°	299
6°)	Actions antagonistes d'un même ion.....	n°	299
7°)	Action antagoniste des ions de même signe, mais de charge dif- férente.....	n°	300

8°)	Action des non électrolytes.....	n°	301
9°)	Effet de dilution des électrolytes.....	n°	301
10°)	Coagulation mutuelle des suspensions colloïdales.....	n°	301
11°)	Influence de la présence d'adsorbants sur la coagulation....	n°	302
12°)	Effet de l'âge de la suspension colloïdale.....	n°	302
13°)	Action de certaines molécules émulsives.....	n°	303
	COAGULATION ET CONDUCTIBILITE.....	n°	303
	LA VITESSE DE COAGULATION.....	n°	303
1°)	Influence de la concentration de l'électrolyte coagulant.....	n°	304
2°)	Influence des autres facteurs de la coagulation.....	n°	304
3°)	Influence de la nature de l'ion précipitant en excès.....	n°	304
4°)	Influence de l'éloignement du point isoélectrique.....	n°	305
5°)	Cinétique de la coagulation....	n°	305
	VITESSE D'AGITATION ET INFLUENCE DE SA DUREE.....	n°	306
	EFFET DE PAROI DANS LA COAGULATION.....	n°	306
	VIEILLISSEMENT SPONTANE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES.....	n°	306
	PEPTISATION OU REVERSIBILITE EVENTUELLE DE LA COAGULATION.....	n°	307
	COPRECIPITATION ET OCCLUSION, CONSÉQUENCES DE LA FLOCCULATION.....	n°	307
D)	Quatrième étape de la précipitation : Remaniement du précipité par recristallisation, adsorption secondaire et post-précipitation.....	n°	311

LA RECRISTALLISATION.....	n°	311
1°) Influence du facteur temps....	n°	312
2°) Influence de la solubilité et de la température.....	n°	312
3°) Influence de l'état de dis- persion du précipité.....	n°	313
4°) Influence de la concentration de l'ion échangé.....	n°	314
5°) Recristallisation interne par agitation thermique.....	n°	314
6°) Discontinuité de la crois- sance du cristal.....	n°	314
ADSORPTION SECONDAIRE.....	n°	314
POSTPRECIPITATION.....	n°	315
ASPECTS PARTICULIERS DE LA PRECIPITATION.....	n°	316
CRISTAUX MIXTES.....	n°	316
1°) Cas d'une précipitation théo- rique.....	n°	317
2°) Cas des précipitations réelles.	n°	318
a) Adsorption et formation des cristaux mixtes faci- litent la coprécipitation...	n°	318
b) La formation des cristaux mixtes XAg se heurte aux particularités physiques des ions coprécipités.....	n°	319
c) L'homogénéité du précipité dépend de la possibilité de mise en équilibre ioni- que permanent avec la solu- tion mère.....	n°	321
FORMATION DE COMPLEXES SOLUBLES ET PRECIPITATION.....	n°	322
1°) Les halogénures d'argent sont susceptibles d'entrer dans la formation de complexes.....	n°	322

a)	Formation de complexes solubles avec NO_3Ag	n°	323
b)	Formation de complexes solubles avec les halogénures.....	n°	323
c)	Influence de la nature de l'anion.....	n°	323
d)	Influence de la nature d'addition en excès.....	n°	324
e)	Influence du solvant.....	n°	324
2°)	Influence de la formation de complexes sur la forme des courbes de titrage.....	n°	325
a)	XAg dissous est l'élément complexé.....	n°	325
b)	XAg précipité est l'élément complexé.....	n°	325
c)	X^- ou Ag^+ sont complexés...	n°	325
d)	Complexes entre X^- et XAg	n°	330
e)	Complexe entre Ag^+ et XAg	n°	331
3°)	Formule des complexes qui ont été identifiés.....	n°	331
a)	Complexes en excès XK	n°	331
b)	Complexes avec excès NO_3Ag	n°	333
c)	Complexes avec d'autres substances que celle participant à la précipitation...	n°	333
4°)	Valeurs des constantes d'équilibre des complexes.....	n°	333

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the origin of life. It is shown that the problem is one of the most important and most difficult in the history of science.

2. The second part of the paper is devoted to a detailed discussion of the various theories of the origin of life. It is shown that the most plausible theory is the one which assumes that life originated from non-living matter.

3. The third part of the paper is devoted to a discussion of the evidence in favor of the theory of the origin of life from non-living matter. It is shown that the evidence is very strong and that the theory is well supported by the facts.

4. The fourth part of the paper is devoted to a discussion of the various objections to the theory of the origin of life from non-living matter. It is shown that the objections are not well founded and that the theory is still the most plausible one.

5. The fifth part of the paper is devoted to a discussion of the various methods of determining the age of the earth. It is shown that the most reliable method is the one which assumes that the age of the earth is determined by the rate of decay of radioactive elements.

6. The sixth part of the paper is devoted to a discussion of the various methods of determining the age of the fossils. It is shown that the most reliable method is the one which assumes that the age of the fossils is determined by the rate of decay of radioactive elements.

7. The seventh part of the paper is devoted to a discussion of the various methods of determining the age of the rocks. It is shown that the most reliable method is the one which assumes that the age of the rocks is determined by the rate of decay of radioactive elements.

INFLUENCE SUR LA PRECIPITATION DE XAg DU POUVOIR OXYDANT DE LA SOLUTION.....	n°	335
<u>1er Cas</u> : Oxydation spontanée des solutions d'halogénures alcalins.....	n°	335
<u>2ème Cas</u> : Réduction par les ions Ag^+	n°	335
HYDROLYSE DU NITRATE D'ARGENT.....	n°	336
SOLUBILITE DES HALOGENURES D'ARGENT DANS QUELQUES SOLVANTS ORGANIQUES USUELS.....	n°	337
DISSOCIATION DE NO_3Ag DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES.....	n°	341
LAVAGE DES PRECIPITES XAg par LES SOLVANTS PURS.....	n°	341
INFLUENCE DE LA LUMIERE SUR LES PRECI- PITE D'HALOGENURE D'ARGENT.....	n°	342
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PRECIPITATION.....	n°	343
INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LES PAROIS	n°	343
CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA PRECIPITATION.....	n°	344
VI°) <u>TECHNIQUE</u>	n°	352
LES REACTIFS ET LEURS SOLVANTS.....	n°	354
LES SOLUTIONS.....	n°	354
LES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.....	n°	355
CONCLUSION.....	n°	355

VII°)	<u>COURBES EXPERIMENTALES : UN SEUL HALOGENURE</u>	n°	357
	DOSAGE EXPERIMENTAL DES CHLORURES.....	n°	359
A)	<u>ETUDE D'UN DOSAGE TYPE : DOSAGE 47</u>	n°	361
1°)	Etablissement de la fiche technique du dosage 47.....	n°	361
	<u>Etude graphique</u>	n°	372
	<u>Résultats</u>	n°	372
	<u>Observations</u>	n°	372
	<u>Conclusions</u>	n°	372
2°)	Etude graphique du dosage 47.....	n°	373
	<u>Commentaires sur ces différentes courbes</u>	n°	374
1)	Courbe complète de la précipi- tation : fig. (56).....	n°	374
2)	Courbe de précipitation aux en- viron du point équivalent : fig. (57).....	n°	374
3)	Courbe complète de la dérivée fig. (58).....	n°	374
4)	Courbe complète de l'inverse de la dérivée : fig. (59).....	n°	374
5)	Courbe de l'inverse de la déri- vée aux environs du point équi- valent : fig. (60).....	n°	374
	<u>Conclusions sur l'étude graphique du dosage 47</u>	n°	375
3°)	Conclusions qualitatives et quantita- tives sur le dosage 47.....	n°	375
	<u>Conclusions générales de ce dosage type</u>	n°	376
B)	<u>ETUDE EXPERIMENTALE DES FACTEURS DE LA PRECIPITATION</u>	n°	376

I°) Influence de la force ionique.....	n°	377
1) Dosages effectués à la force ionique de 0,006.....	n°	377
a) Dosage 15.....	n°	377
b) Dosage 7.....	n°	377
Conclusions sur les dosages effectués à faible force ionique.....	n°	378
2) Dosages effectués à la force ionique de 0,010.....	n°	378
a) Dosage 10.....	n°	378
b) Dosage 9.....	n°	378
Conclusions sur les dosages effectués à la force ionique de 0,010....	n°	381
3) Dosages effectués à la force ionique de 0,106.....	n°	381
Dosage 11.....	n°	381
4) Dosages effectués à la force ionique 0,250-0,300.....	n°	382
Dosage 8.....	n°	382
Conclusions sur les dosages effectués à la force ionique 0,250-0,300.	n°	382
5) Dosages effectués à la force ionique 1,0.....	n°	382
Dosage 12.....	n°	382
Conclusions sur les dosages effectués à la force ionique de 1,0.....	n°	382
CONCLUSION GENERALE sur l'influence de la force ionique.....	n°	383
1°) Nature du précipité.....	n°	383
2°) Stabilité des potentiels.....	n°	383
3°) Les courbes de précipitation...	n°	383
4°) Les résultats quantitatifs.....	n°	383
5°) Interprétation de ce phénomène.	n°	384

II°) <u>Influence du pH</u>	n°	390
1) Dosages effectués à pH = 6	n°	390
2) Dosages effectués au pH = 3,56.....	n°	390
Dosage 19.....	n°	390
3) Dosages effectués au pH = 2,15....	n°	390
Dosage 24.....	n°	390
Conclusions générales.....	n°	394
III°) <u>Influence de l'ordre des mélanges des réactifs</u>	n°	395
1) Dosage Cl^- par Ag^+	n°	395
Dosage 15.....	n°	395
2) Dosage Ag^+ par Cl^-	n°	401
Dosage 17.....	n°	401
3) Comparaison du dosage Cl^- par Ag^+ et du dosage inverse.....	n°	401
a) Influence de l'état du préci- pité.....	n°	401
b) Comparaison directe des cour- bes de titrage.....	n°	402
4) Interprétation.....	n°	402
C) <u>DOSAGES DES CHLORURES AUX GRANDES DILUTIONS</u>	n°	403
I°) <u>Dosages effectués à la concentration 1.10^{-5} ION-GRAMME Cl^- par LITRE</u>	n°	404
1) Courbe de titrage avec $\text{Cl}^- = 0$	n°	406
Dosage 57.....	n°	406
2) Courbe de titrage avec $\text{Cl}^- = 1.10^{-5}$	n°	408
Conclusion.....	n°	410

II°)	<u>Dosages effectués à la concentration</u> <u>2.10^{-5} ION-GRAMME Cl^{-} par litre.....</u>	n°	410
	Dosage 61.....	n°	410
	Conclusion.....	n°	415
III°)	<u>Dosages effectués à la concentration</u> <u>4.10^{-5} ION-GRAMME Cl^{-} par litre.....</u>	n°	415
	Dosage 61 bis.....	n°	415
	Conclusion.....	n°	421
IV°)	<u>Dosages effectués à la concentration</u> <u>10.10^{-5} ion-gramme.....</u>	n°	421
	1) Dosages effectués à faible force ionique.....	n°	423
	Dosage 62.....	n°	423
	Conclusion.....	n°	426
	2) Dosages effectués à force ionique élevée.....	n°	426
	a) Dosages effectués en milieu NO_3K 0,1 N.....	n°	427
	- Dosages effectués selon le rythme : 2' d'agitation, 5' de repos.....	n°	427
	Dosage 67.....	n°	427
	Conclusion.....	n°	431
	- Dosages effectués selon le rythme : 2' d'agitation, puis mesure du potentiel, lorsque par repos, la stabilisation atteint au moins 0,1mv/minute	n°	431
	Dosage 56.....	n°	431
	Conclusion.....	n°	435
	b) Dosages effectués en milieu $SO_4H_2N/10$	n°	435

•
.....
.....
.....

.....
.....
.....

.....
.....
.....

.....
.....

.....
.....

.....
.....

.....
.....

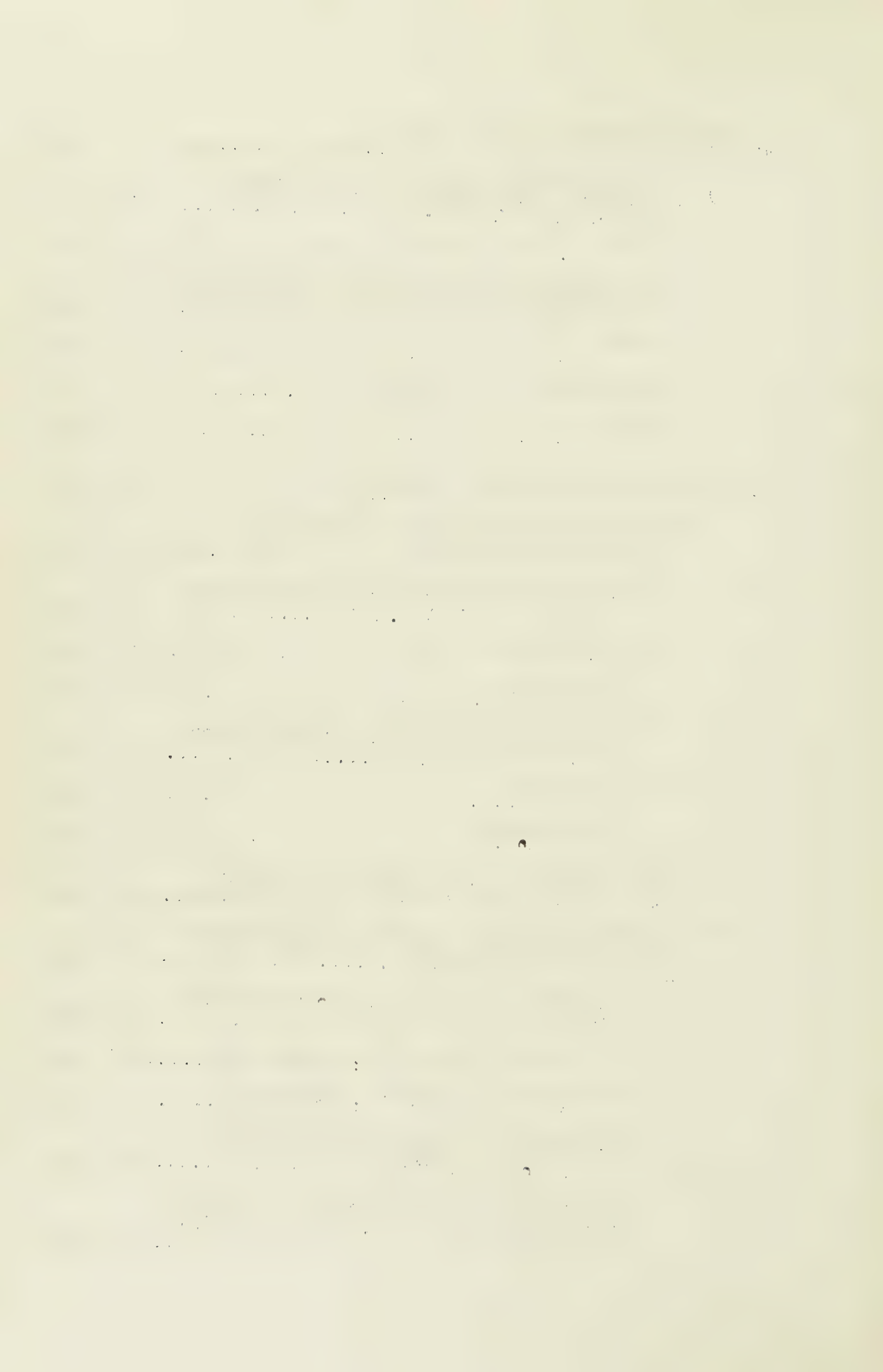
.....
.....

.....
.....
.....

- 1er groupe : Dosage 64 et 65 : 1 minute d'agitation, 3 minutes de repos.....	n°	436
Dosage 64.....	n°	436
Dosage 65.....	n°	439
- 2ème groupe : Dosage 66 : 2 minutes d'agitation, 2 minutes de repos.....	n°	439
Dosage 66.....	n°	440
Conclusion.....	n°	440
- 3ème groupe : Dosage 68 : 2 minutes d'agitation, 5 minutes de repos.....	n°	440
Dosage 68.....	n°	440
Conclusion.....	n°	443
Conclusion sur les dosages effectués à la concentration 10.10^{-5}	n°	444
CONCLUSION GENERALE SUR LES DOSAGES DES CHLORURES AUX GRANDES DILUTIONS.....	n°	445
D) <u>DOSAGES DANS DE FAIBLES VOLUMES</u>	n°	448
I°) <u>Description du matériel utilisé</u>	n°	450
1) L'électrode.....	n°	450
2) Le pont de jonction.....	n°	450
3) La cuve.....	n°	451
4) L'agitation.....	n°	451
5) Contrôle de la température.....	n°	451
II 6) Volumétrie.....	n°	451
II°) <u>Description de quelques dosages effectués à la concentration 1.10^{-3} et à la concentration 1.10^{-4}</u>	n°	452

1) Réalisation d'un dosage $\text{Cl}^- = 1.10^{-3}$ sous un volume de 0,2 cm ³	n°	452
Dosage 51.....	n°	452
Conclusion.....	n°	455
2) Dosages effectués à des concentra- tions limites (1.10^{-4}) et sous un volume de 0,2 cm ³	n°	455
a) Dosages effectués sous faible force ionique :.....	n°	455
Dosage 51 bis.....	n°	455
b) Dosages effectués à force ionique élevée.....	n°	460
Dosage 52.....	n°	460
Conclusion.....	n°	464
CONCLUSION SUR LES DOSAGES DANS DE FAIBLES VOLUMES.....	n°	465
E) <u>DOSAGES EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE</u>	n°	467
I°) <u>Dosages en milieu hydro-alcoolique</u>	n°	468
Dosage 69.....	n°	470
Conclusion.....	n°	475
II°) <u>Dosages en milieu hydro-acétonique</u>	n°	476
1) Dosage 69 bis : acétone/eau=75/25...	n°	476
Conclusion.....	n°	482
2) Dosage 70: Acétone/eau = 98/2.....	n°	482
Conclusion.....	n°	491
CONCLUSIONS SUR LES DOSAGES EFFECTUES EN SOLVANT HYDRO-ORGANIQUE.....	n°	491
CONCLUSION SUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DU DOSAGE DES CHLORURES.....	n°	495

DOSAGE EXPERIMENTAL DES BROMURES.....	n°	500
1°) <u>DOSAGES EFFECTUES SOUS FAIBLE FORCE</u> <u>IONIQUE, et pH NEUTRE</u>	n°	502
Dosage 76.....	n°	502
2°) <u>DOSAGES EFFECTUES A FORCE IONIQUE ELEVEE</u> <u>ET pH ACIDE</u>	n°	506
Dosage 77.....	n°	506
3°) <u>COMPARAISON DES DOSAGES 76 et 77</u>	n°	508
CONCLUSION.....	n°	514
DOSAGE EXPERIMENTAL DES IODURES.....	n°	515
1°) <u>DOSAGES EFFECTUES SOUS FAIBLE FORCE</u> <u>IONIQUE ET pH NEUTRE</u>	n°	518
1°) Dosages effectués à la concentration initiale 1.10^{-3} à 1.10^{-2}	n°	518
Dosage 33.....	n°	518
Conclusion.....	n°	529
2°) Dosages effectués à la concentration initiale 10^{-4} à 10^{-5}	n°	529
Dosage 42.....	n°	531
Conclusion.....	n°	533
Conclusions sur les dosages effectués sous faible force ionique et à pH neutre..	n°	534
II°) <u>DOSAGES EFFECTUES A FORCE IONIQUE ELEVEE</u> <u>ET EN MILIEU $SO_4H_2N/10$</u>	n°	535
1°) Dosages effectués à la concentration 1.10^{-3}	n°	535
a) Dosage I^- par Ag^+ : Dosage 83.....	n°	535
b) Dosage Ag^+ par I^- : Dosage 84.....	n°	543
Comparaison du dosage direct (83) et du dosage indirect (84).....	n°	547
Conclusions sur les dosages effectués à la concentration 1.10^{-3} et en milieu $SO_4H_2N/10$	n°	550



2°) Dosages effectués à la concentration 1.10^{-4}	n°	551
Dosage 86, 87 et 85.....	n°	551
Différenciation de la technique suivant les différents dosages.....	n°	553
Conclusions sur les dosages effectués à la concentration 1.10^{-4} et en milieu $SO_4H_2N/10$	n°	559
1°) Stabilité des potentiels....	n°	559
2°) Nature du précipité.....	n°	560
3°) Les courbes de précipitation	n°	561
4°) Les méthodes de dosage.....	n°	561
Conclusion sur les dosages effectués en milieu $SO_4H_2N/10$	n°	562
CONCLUSION SUR LES DOSAGES EFFECTUES SUR LES IODURES.....	n°	563
1°) Stabilité des potentiels....	n°	563
2°) Nature du précipité.....	n°	563
3°) La forme des courbes de précipitation.....	n°	564
4°) Les résultats selon les différentes méthodes de dosage,	n°	565
<u>CONCLUSION GENERALE SUR LES DOSAGES EXPERIMENTAUX D'UN SEUL HALOGENURE</u>	n°	567
1°) Définition et description des dosages..	n°	568
2°) Observations sur les dosages des chlorures.....	n°	568
3°) Observations portant sur le dosage des bromures.....	n°	569
4°) Observations portant sur le dosage des Iodures.....	n°	570
5°) Conclusion générale sur les dosages d'un seul halogénure.....	n°	571

VIII°)	<u>COURBES EXPERIMENTALES DEUX HALOGENURES.....</u>	n°	573
A)	<u>ETUDE DES DOSAGES IODURES ET CHLORURES EN SOLUTION PURE ET DE FAIBLE FORCE IONIQUE....</u>	n°	575
I°)	DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $I^- / Cl^- = 10$	n°	575
	Dosage 36.....	n°	575
	1°) Premier point équivalent des Iodures.....	n°	575
	2°) Deuxième point équivalent des iodures.....	n°	576
	3°) Point équivalent des chlorures....	n°	576
	Application numérique.....	n°	588
	Conclusion sur le dosage 36.....	n°	590
II°)	DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $I^- / Cl^- = 1$	n°	590
	1°) Premier point équivalent des iodures.....	n°	590
	2°) Deuxième point équivalent des iodures.....	n°	591
	3°) Point équivalent des chlorures....	n°	591
III°)	DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $I^- / Cl^- = 0,1$	n°	604
	Dosage 38.....	n°	604
	1°) Premier point équivalent des Iodures.....	n°	605
	2°) Deuxième point équivalent des Iodures.....	n°	605
	3°) Point équivalent des chlorures....	n°	605
	Conclusion sur le dosage 38.....	n°	618
	Conclusion sur les dosages (IODURES + CHLORURES) en solution pure.....	n°	619

B)	<u>ETUDE DES DOSAGES, BROMURES ET CHLORURES,</u>		
	<u>EN SOLUTION SO_4H_2 N/10.....</u>	n°	624
	Dosage 75.....	n°	624
	1°) Point équivalent des bromures.....	n°	624
	2°) Point équivalent des chlorures.....	n°	625
	Conclusion sur le dosage 75.....	n°	636
	<u>CONCLUSION SUR LES DOSAGES QUI ONT ETE EFFECTUES</u>		
	<u>SUR DEUX HALOGENURES A LA FOIS.....</u>	n°	638
IX°)	<u>DOSAGE DE L'ION FLUOR.....</u>	n°	643
X°)	<u>DOSAGE DE L'ION ARGENT.....</u>	n°	645
XI°)	<u>COMPLEMENTS TECHNIQUES ET PRATIQUES.....</u>	n°	647
	A) <u>LES SOLVANTS.....</u>	n°	649
	1°) L'EAU.....	n°	649
	2°) LES SOLVANTS ORGANIQUES.....	n°	649
	B) <u>LES REACTIFS.....</u>	n°	650
	1°) DESSICATION DES HALOGENURES ALCALINS.....	n°	650
	2°) LA DESSICATION DU NITRATE D'ARGENT.....	n°	650
	C) <u>LES SOLVANTS.....</u>	n°	651
	1°) LA PESEE DES REACTIFS.....	n°	651
	2°) LA PREPARATION DES SOLUTIONS.....	n°	652
	3°) CONSERVATION DES SOLUTIONS.....	n°	653
	4°) CAS DES SOLUTIONS A TITRER.....	n°	653
	5°) TITRAGE PAR Ag^+ FORME ELECTROLYTIQUEMENT.....	n°	654
	D) <u>LES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.....</u>	n°	654
	1°) CHOIX DES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.....	n°	655
	2°) MANIPULATION.....	n°	656

3°) ENTRETIEN DES PIPETTES.....	n°	658
4°) LE DRAINAGE DES PIPETTES.....	n°	659
1°) Le phénomène de drainage selon la nature des solutions manipulées ; la température et le mode d'écoulement..	n°	659
2°) Influence de la température sur les instruments volumétriques et la concentration des solutions.....	n°	661
3°) Influence des variations de la pression atmosphérique sur les pesées nécessaires à l'exécution des dosages argentopotentiométriques.....	n°	663
4°) Influence des variations du degré hygroscopique de l'air sur les pesées nécessaires à la réalisation des dosages argentopotentiométriques.....	n°	664
5°) APPLICATION DU CALCUL STATISTIQUE AUX DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.....	n°	664
<u>CONCLUSION SUR LES COMPLEMENTES TECHNIQUES ET PRATIQUES AUX DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES</u>	n°	667
XII°) <u>CONCLUSION GENERALE</u>	n°	669
1°) Méthodes déterminant le point équivalent à partir du potentiel équivalent.....	n°	677
2°) Méthodes déterminant le début de précipitation par extrapolation, D.E.P.....	n°	678
3°) Méthodes dosant sur pente potentiométrique D.S.P.....	n°	679
4°) Méthodes dosant par pAg, pX ⁻ ou dpAg.....	n°	679
5°) Méthodes mesurant l'influence de l'agitation sur les valeurs du potentiel ou E.S.P.....	n°	679
6°) Méthodes de substitution par un halogénure à XAg plus insoluble.....	n°	679
XIII°) <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	n°	690

XIV°) ABBREVIATIONS..... n° 705

XV°) INDEX ALPHABETIQUE..... n° 707

SOMMAIRE.

Les différents chapitres de cette thèse sont les suivants :

	Pages
1°) INTRODUCTION..... n°	5
2°) THERMODYNAMIQUE..... n°	14
3°) EQUATIONS DE PRECIPITATION ET COURBES THEORIQUES..... n°	62
4°) POTENTIOMETRIE..... n°	151
5°) PRECIPITATION..... n°	264
6°) TECHNIQUE..... n°	352
7°) COURBES EXPERIMENTALES : un halogénure.. n°	357
8°) COURBES EXPERIMENTALES : deux halogénures. n°	573
9°) DOSAGE DE L'ION FLUOR..... n°	643
10°) DOSAGE DE L'ION Ag^+ PAR UN ION HALOGENURE..... n°	645
11°) DOCUMENTATION PRATIQUE..... n°	647
12°) CONCLUSION GENERALE..... n°	669
13°) BIBLIOGRAPHIE..... n°	690
14°) ABREVIATIONS..... n°	705
15°) INDEX ALPHABETIQUE..... n°	707
16°) TABLE DES MATIERES..... n°	718

1°) I N T R O D U C T I O N
=====

Après avoir défini le principe des titrages argentopotentiométriques, et précisé les avantages de cette méthode physicochimique, j'exposerai les idées directrices de cette thèse, ainsi que les buts qui ont été poursuivis.

Les différents chapitres qui suivront cette introduction, seront l'objet d'un court exposé sur l'enchaînement qui les relie ; après une étude théorique sur la thermodynamique, sur les équations et courbes de précipitation, sur la potentiométrie et les phénomènes de précipitation, une analyse sera faite des courbes expérimentales de précipitation d'un puis de deux halogénures.

La connaissance des faits importants qui auront été successivement mis en évidence, permettra, dans une conclusion générale, de donner les moyens de réaliser des dosages argentopotentiométriques aussi proches que possible des dosages théoriques.

"Pour rechercher la Vérité, il faut être seul, et rompre avec tous ceux qui ne l'aiment pas assez".

B. PASTERNAK

PRINCIPE DES DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.

L'argentopotentiométrie est une méthode dosant les anions à sels d'argent peu solubles ; les quantités d'ions Ag^+ successivement ajoutées à la solution de l'anion à doser, sont comparées aux concentrations correspondantes en ions Ag^+ de cette solution ; ces concentrations en ions Ag^+ sont données par une électrode, généralement en argent, immergée dans la solution ; le potentiel électrique de cette électrode est en effet, fonction logarithmique de la concentration en ions Ag^+ des solutions dans laquelle elle est immergée.

A chaque addition d'ions Ag^+ correspond donc une nouvelle valeur du potentiel d'électrode ; l'utilisation des chiffres ainsi obtenus, permet de déterminer les quantités initialement présentes de l'anion à doser, généralement un halogénure, par une des méthodes graphiques, plus rarement purement mathématiques.

Comme le fluorure d'argent est soluble, seuls les ions Cl^- , Br^- et I^- pourront être titrés directement par argentopotentiométrie, et inversement, l'ion Ag^+ par l'un des trois ions X^- .

Quelques auteurs ont cependant réalisé le titrage potentiométrique de l'ion F^- , par argentopotentiométrie indirecte ou par précipitation par l'ion thorium en présence d'une électrode d'argent.

NOTE. Une mercuripotentiométrie s'est développée parallèlement à l'argentopotentiométrie, et l'on citera les travaux de VYAKHIREV et GUGLINA (150) ainsi que de IVANOVA et KOUAENKO (332).

TSUTOMU MUTSIO (199) a comparé les dosages argentopotentiométriques et mercurométriques de l'ion Cl^- , selon les méthodes de FAJANS ou de MOHR.

AVANTAGES DE LA METHODE ARGENTOPOTENTIOMETRIQUE.

Cette méthode est intéressante par sa sensibilité, ses fondements physicochimiques, par la possibilité d'utiliser des techniques de dosage par extrapolation ou par procédé électromécanique automatique.

1°) La méthode argentopotentiométrique permet de réaliser des dosages sur des solutions même très diluées ; les dilutions limites calculées à partir des valeurs des produits de solubilité, sont avec H_2O comme solvant, de l'ordre de 10^{-5} pour les chlorures, 10^{-6} pour les bromures et 10^{-8} pour les iodures ; avec des solvants mixtes hydro-organiques, il est possible de titrer des solutions encore plus diluées.

La possibilité d'utiliser cette méthode aux grandes dilutions montre en même temps, qu'à des concentrations plus élevées, la technique argentopotentiométrique est sensible à de très faibles variations de concentration en ions Ag^+ ou X^- des solutions étudiées.

2°) Dans cette méthode argentopotentiométrique, un déplacement progressif de l'équilibre ionique entre les ions Ag^+ et X^- de la solution (X^- étant l'anion à sel d'argent précipitable) relie les additions successives des ions Ag^+ , à la diminution des ions X^- qui précipitent (et inversement dans le cas du dosage Ag^+ par X^-).

Les facteurs qui commandent la précipitation en agissant sur les concentrations de la solution en ions Ag^+ ou X^- peuvent donc être très finement analysés par comparaison des dosages théoriques et expérimentaux réalisés dans les mêmes conditions. De cette possibilité d'analyse, il apparaîtra une certaine complexité due à la superposition des nombreux facteurs qui déterminent les dosages argentopotentiométriques ; mais les méthodes qui paraîtraient plus simples, ne le sont que par une méconnaissance ou une simplification exagérée des phénomènes mis en jeu.

La progressivité de la méthode argentopotentiométrique utilisée dans les techniques de dosage par extrapolation, permet de contrôler la bonne marche des titrages, en révélant en particulier toute erreur accidentelle, telles que l'utilisation en cours de dosage d'un réactif de concentration inexacte ou une perte de réactif précipitant.

3°) La méthode argentopotentiométrique se prête aisément aux dosages par extrapolation, procédé qui accroît considérablement la sensibilité et l'exactitude des titrages.

4°) Cette méthode permet les dosages par procédé électromécanique automatique enregistrant les variations du potentiel d'électrode en fonction des volumes de réactif précipitant ajoutés de façon continue, ou encore, en arrêtant cette addition de réactif à un potentiel d'électrode déterminé, caractéristique de l'halogénure en titrage.

DES DIRECTRICES.

Le dosage des halogénures présentant un grand intérêt en chimie pharmaceutique et en chimie biologique, il était utile d'approfondir les bases théoriques expérimentales et pratiques des dosages argentopotentiométriques, afin qu'en accroissant encore sensibilité et précision, même aux grandes dilutions, de nouvelles applications analytiques naissent de cette recherche.

Pour cela,

1°) Il fallait grouper les notions théoriques, les faits expérimentaux et les techniques de dosage en un seul ouvrage, afin que l'analyste acquiert, grâce à ce rapprochement, une plus grande maîtrise de la technique potentiométrique, et qu'une éventuelle dispersion entre de nombreux ouvrages fondamentaux et une bibliographie abondante, et disparate, soit évitée.

2°) Il fallait expliquer, ou permettre l'explication ultérieure, (par la connaissance des facteurs qui commandent aux dosages argentopotentiométriques), des observations parfois apparemment contradictoires faites par certains auteurs, ou les divergences des courbes expérimentales relativement aux courbes théoriques idéales.

3°) Il fallait déterminer, à partir de ces facteurs, des titrages argentopotentiométriques, les conditions nécessaires à la réalisation d'excellents dosages.

De cela,

Il était logique d'espérer la mise en évidence de facteurs physicochimiques dont l'influence sur les dosages argentopotentiométriques pouvait avoir été méconnue, plus particulièrement dans les titrages aux grandes dilutions.

De surcroît,

Il est apparu que des notions nouvelles pouvaient être conçues grâce à ce travail d'analyse et de synthèse ; c'est ainsi que dans le seul domaine des techniques d'analyse, les nouvelles méthodes suivantes ont été définies :

Dosage par $d \text{ pAg}$

" sur pente potentiométrique (D.S.P.)

" par début de précipitation par extrapolation (D.E.P.)

" par étude de l'évolution spontanée des potentiels sous l'influence de l'agitation (E.S.P.).

Ces techniques sont généralisables à de nombreux autres dosages physicochimiques.

On citera aussi le calcul des différentes formules possibles donnant les produits de solubilité à partir des courbes de précipitation $E = f(\text{Ag}^+)$.

Ces produits de solubilité, une fois connus, on peut déterminer, à partir des équations théoriques de précipitation, les courbes de précipitation théoriques nécessaires à l'analyse des courbes expérimentales de précipitation.

On notera également les notions de produit de solubilité "dynamique" et de produit de solubilité "statique", ainsi que la nécessité d'éviter la floculation des précipités et même de rechercher le maintien de l'état colloïdal.

Des prises au point destinées à faciliter la réalisation des dosages ont été faites, telles que le calcul des potentiels équivalents pour les produits de solubilité les plus courants de ClAg , BrAg ou IAg , en fonction de la température, ou à la température de 20° , selon les valeurs des produits de solubilité ; également, le calcul des concentrations limites maxima et minima de l'halogénure le plus soluble, dans le dosage de deux halogénures, les pH limites des solutions, selon les concentrations des ions X^- ou Ag^+ à doser, ainsi qu'en volumétrie une formule approchée ~~de~~ de calcul des normalités des solutions lorsque leur température d'utilisation est différente de celle de leur préparation.

Ainsi,

Cette thèse aura montré que même dans un domaine scientifique, très pratiqué et apparemment bien connu, il est possible d'améliorer nos connaissances par un effort poussé d'analyse et de synthèse, mené parallèlement à une longue réflexion et à une expérience personnelle des titrages étudiés.

PLAN DE LA THESE.

L'enchaînement des différents chapitres est le suivant :

1°) La potentiométrie étant une des applications de la thermodynamique, il est nécessaire de rappeler, dans un chapitre de THERMODYNAMIQUE, la relation des potentiels d'électrode et des concentrations en ions argent des solutions, et la nécessité d'inclure ce montage électrode-solution à titrer, dans un circuit électrique comportant, en plus d'un potentiomètre électrique, un potentiel électrique de référence, donné par une demi-pile étalon. Les contacts directs entre solutions étant généralement utilisés dans de tels montages, il fallait aussi revoir, à partir de données connues, les potentiels électriques qui naissent aux jonctions liquides, du fait des vitesses différentes de diffusion ionique. On étudiera également les répercussions du coefficient d'activité, sur les équations et courbes de précipitation.

2°) La potentiométrie ne pouvant être étudiée, dans des conditions précises, que de façon théorique, il était nécessaire de calculer les équations théoriques de précipitation qui relient les potentiels des électrodes d'argent aux concentrations initiales des ions X^- (ou Ag^+) à titrer, et les incréments successivement ajoutés, de l'ion titrant Ag^+ (ou X^-) ; cette équation de précipitation d'un halogénure a été généralisée au dosage de plusieurs halogénures simultanément présents.

Ces équations sont nécessaires au tracé ultérieur des courbes théoriques de précipitation. Il était également important de montrer l'effet déformateur des courbes de précipitation par effet de dilution, déformation qui conduit à des dosages entachés d'erreurs systématiques, parfois très importantes.

3°) Dans sa réalisation, l'argentopotentiométrie juxtapose une précipitation et une potentiométrie. Il fallait donc étudier séparément potentiométrie et précipitation.

La POTENTIOMETRIE sera consacrée à l'étude de l'électrode, des potentiels de jonction, des potentiomètres, des montages potentiométriques, et des techniques de dosages potentiométriques.

a) Il fallait en effet, préciser la nature de l'électrode, son entretien, sa reproductibilité, l'éventualité de sa dissolution dans la solution en titrage et son comportement aux grandes dilutions. Il était nécessaire également, de rappeler que le contact électrode-solution, se faisait par une double couche ionique, que la mise en équilibre du potentiel d'électrode et de la concentration en ions Ag^+ de la solution était celle des systèmes rapides, que, théoriquement, en dehors d'une large zone de pH, le système oxydoréducteur de l'eau peuvent interférer avec le système oxydoréducteur électrode d'argent-ions argent.

On indiquera également l'influence de l'ensemble des ions de la solution, ou force ionique, sur les potentiels d'électrode, ainsi que l'influence du pH, des substances tensioactives et de la lumière.

b) On étudiera la réalisation des jonctions ioniques, à potentiels électriques stables et minimes.

c) On donnera les critères d'un bon potentiomètre.

d) Le montage titrimétrique mentionné, sera celui utilisé dans la partie expérimentale.

e) Mais l'essentiel du chapitre consacré à la potentiométrie sera celui des techniques de dosage potentiométrique, classées selon des applications différentes des équations et courbes de précipitation, ou sur des phénomènes expérimentaux particuliers à l'électrode ou au précipité ; ces différentes méthodes sont basées sur le potentiel au point équivalent, sur la pente potentiométrique au point équivalent, sur les produits de solubilité, le pAg et d pAg , sur les variations du potentiel d'électrode sous l'influence de l'agitation de l'électrode ; citons également les méthodes de dosage avec substitution d'un halogénure plus insoluble à l'halogénure à doser, et la technique d'extrapolation purement mathématique. (non graphique)

La PRECIPITATION. La difficulté réelle des dosages argentopotentiométriques, provient de la complexité des phénomènes de précipitation, complexité que la grande sensibilité de la technique potentiométrique ne fait que révéler. Aussi, une étude très détaillée de la précipitation sera faite, rappelant les quatre étapes successives de la précipitation : nucléation, état colloïdal, floculation et recristallisation. On décrira les phénomènes de coprécipitation, d'occlusion, d'adsorption secondaire, de postprécipitation, de cristaux mixtes entre les différents halogénures d'argent, et de formation de complexes.

Pour compléter cette étude, on mentionnera l'action oxydante des solutions sur les XAg formés, l'hydrolyse des solutions NO_3Ag , l'action de la température ou des solvants organiques sur les produits de solubilité ; on indiquera également les effets de l'action de la lumière sur les précipités, ou la possibilité d'un effet des parois du récipient sur la formation du précipité.

Au chapitre TECHNIQUE, on précisera seulement les caractéristiques des réactifs et solutions utilisés, l'appareillage ayant été décrit avec la potentiométrie, et les généralités que pouvait contenir ce chapitre ayant été reportées à un chapitre particulier en fin d'ouvrage, de complément technique.

Les COURBES EXPERIMENTALES réalisées dans le dosage d'UN HALOGENURE, seront successivement données dans l'ordre des solubilités décroissantes de XAg, soit Cl^- , Br^- et I^- , le passage de l'un des halogénures supposant qu'une technique satisfaisante a été mise au point avec l'halogénure précédemment étudié.

On montrera l'influence de la force ionique, du pH, de l'ordre de mélange des réactifs, des hautes dilutions, du volume dosé, de la durée des phases d'agitation et de repos avant mesure du potentiel, de la présence d'additifs tels que NO_3K ou SO_4H_2 , ou de l'addition de solvants organiques.

Les COURBES EXPERIMENTALES de dosages de DEUX HALOGENURES, ont été réalisées sur des mélanges $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ en solution pure, $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ en solution $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$. L'analyse de quelques dosages, a permis des observations intéressantes sur l'interaction des deux halogénures dans leur précipitation. En complément, une étude bibliographique des techniques de dosage de deux ou trois halogénures, donnera les différentes voies qui ont pu être utilisées pour la ~~dosage~~^{séparation} de ces mélanges d'halogénures, et qui sont, l'oxydation progressive, l'adsorption sur résine échangeuse d'ions suivie d'une élution, la formation de complexes ou l'utilisation de solvants différents.

L'étude des dosages potentiométriques des halogénures, sera complétée par une étude bibliographique du DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DU FLUOR.

Egalement, seront données des informations complémentaires sur le DOSAGE DE L'ION ARGENT.

LES COMPLEMENTS TECHNIQUES se rapporteront à la préparation des solutions, à leur conservation, à leur manipulation volumétrique, et à l'augmentation de la précision et de la sécurité des dosages apportées par répétition de deux, trois ou quatre fois, du dosage.

1. The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It then goes on to describe the various methods used to collect and analyze data, including interviews, surveys, and focus groups.

3. The next section presents the results of the study, showing that there is a significant correlation between the use of records and the accuracy of financial reporting.

4. This is followed by a discussion of the implications of these findings for future research and for the development of accounting standards.

5. Finally, the paper concludes by emphasizing the need for continued research in this area, as well as the importance of ensuring that all transactions are properly recorded and reported.

6. The authors also note that the study was limited by its sample size and the potential for bias in the data collection process.

7. In conclusion, the study provides valuable insights into the relationship between record-keeping and financial reporting accuracy.

8. The authors hope that these findings will encourage further research and help to improve the reliability of financial information.

La CONCLUSION GENERALE sera la synthèse des résultats théoriques, expérimentaux, pratiques, mis en évidence au cours des chapitres précédents, et qui permettront de définir les conditions de réalisation de bons dosages argentopotentiométriques ; cette conclusion mentionnera les notions nouvelles introduites en argentopotentiométrie et en physicochimie, ainsi que les nouvelles techniques de dosage qui peuvent être préconisées.

"La connaissance vient de l'expérience personnelle"

PARACELSE.

"Lorsque la difficulté paraît la plus grande et que les obstacles se multiplient, c'est que le succès approche".

M. BERLIET.

II°) THERMODYNAMIQUE
=====

La thermodynamique donne les bases théoriques du dosage des ions halogénures par les ions argent selon la technique argentopotentiométrique. Cette technique amène à construire des courbes en forme d'S, en portant les potentiels d'électrode en fonction des quantités d'ions argent ajoutés ; ces courbes comportent un point de symétrie, appelé point équivalent, qui permet de déterminer graphiquement la quantité d'ions chlorure, bromure ou iodure, initialement présente.

La solution, et les différentes énergies mises en jeu, seront définies thermodynamiquement. Le premier principe de la thermodynamique sera rappelé, et les conditions de température et de pression déterminées, afin que les différentes énergies utilisées puissent admettre un potentiel. Il sera montré que l'énergie chimique disponible, peut se manifester sous la forme d'une énergie électrique, quantitativement équivalente.

Les mesures calorimétriques sont utilisables facilement quand elles représentent les variations de cette forme d'énergie calorifique, appelée Enthalpie, les mesures étant effectuées à température et à pression constante, mais à volume variable. On montrera qu'il faut opérer dans des conditions de réversibilité thermodynamique ; on indiquera comment satisfaire cette exigence.

Puis, à partir du travail d'expansion des corps gazeux idéaux et réels, on rappellera la définition des concentrations (idéales) et des activités (réelles). De la comparaison quantitative des énergies électriques et des énergies chimiques, l'équation fondamentale des titrages potentiométriques, sera établie ; on reliera potentiel d'électrode et potentiel électrique de la solution. On expliquera pourquoi les potentiels doivent être mesurés relativement à ceux d'une demi-pile à hydrogène servant de potentiel de référence ; en pratique, on utilise une demi-pile de référence au calomel, de manipulation plus simple.

L'influence de la température sur les potentiels de ces demi-piles de référence sera calculée, ainsi que sur les potentiels de l'électrode d'argent, en présence d'un ion halogénure : on en déduira quelles doivent être les conditions de température qui permettent d'obtenir les meilleurs dosages, des ions chlorures, bromures ou iodures.

Les potentiels équivalents des trois halogénures d'argent précipitables, chlorure d'argent, bromure d'argent et iodure d'argent, seront calculés à différentes tempéra-

tures. On donnera le moyen de comparer entre elles, les différences de potentiels, entre les potentiels expérimentaux et les potentiels théoriques, obtenues à différentes température.

Les coefficients d'activité, qui permettent de passer des concentrations aux activités, seront donnés pour les différents ions. L'influence de la température ou du solvant (solvants organiques) sur ces coefficients d'activité, sera rappelée.

Les potentiels de jonction, qui perturbent les mesures potentiométriques, seront classés selon leur type ou leur structure ; certains de ces potentiels de jonction peuvent atteindre des valeurs fort importantes ; mais il existe un moyen simple de les rendre négligeables.

En conclusion, on résumera les principaux enseignements théoriques et expérimentaux, qui sont à la base de dosages corrects.

"Il n'y a rien de tel pour aborder et faire ensuite avancer avec fruit une recherche, que de bien se pénétrer des divers aspects théoriques de la question".

Georges Carpeni

N.B. Les références bibliographiques sont reportées en fin d'ouvrage : chapitre 11.

La thermodynamique permet de mesurer quantitativement les phénomènes physico-chimiques, par le bilan des transferts d'énergie. On peut donc relier entre eux les différents phénomènes physico-chimiques de manière quantitative, et sans avoir à entrer dans l'intimité des phénomènes ainsi mis en jeu.

PRINCIPE DES DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.

Le principe de ces dosages est simple : une électrode d'argent est immergée dans la solution dont les ions halogénures sont précipités par l'ion argent, ou inversement, les ions argent par un ion halogénure ; le potentiel électrique de cette électrode est fonction de la concentration en ions argent de cette solution, selon une expression mathématique logarithmique :

$$E = f(\log |Ag^+|) \quad (1) \quad \begin{array}{l} E = \text{potentiel d'électrode} \\ |Ag^+| = \text{concentration en ions} \\ \text{argent de la solution.} \end{array}$$

Les ions halogénures et les ions argent de la solution, sont liés quantitativement entre eux, par les relations des produits de solubilité. Ainsi, dans le cas d'un seul halogénure, pour simplifier, Cl^- par exemple, le produit des concentrations des ions Cl^- et Ag^+ , est constant et égale au produit de solubilité :

$$|Cl^-| \cdot |Ag^+| = P_{ClAg} \quad (2)$$

Lorsque Cl^- , ou Ag^+ , sont ajoutés à nouveau à la solution, une certaine quantité de ces deux ions s'élimine de la solution, en précipitant sous forme de chlorure d'argent insoluble, de sorte que la relation des produits de solubilité est à nouveau vérifiée.

Pour les ions bromures, il existe un autre produit de solubilité, P_{BrAg} , et pour les iodures, P_{IAg} .

Pour chacun des halogénures d'argent, la valeur du produit de solubilité varie avec la température, le solvant, et même quelque peu avec les conditions de précipitation.

Si les différents halogénures sont mélangés, et précipitent, chacun d'eux vérifie son propre produit de solubilité, la même valeur de la concentration des ions argent entrant dans les différentes relations des produits de solubilité.

Si l'on considère le dosage de Cl^- par Ag^+ , par exemple,

Potentiel de l'électrode d'argent

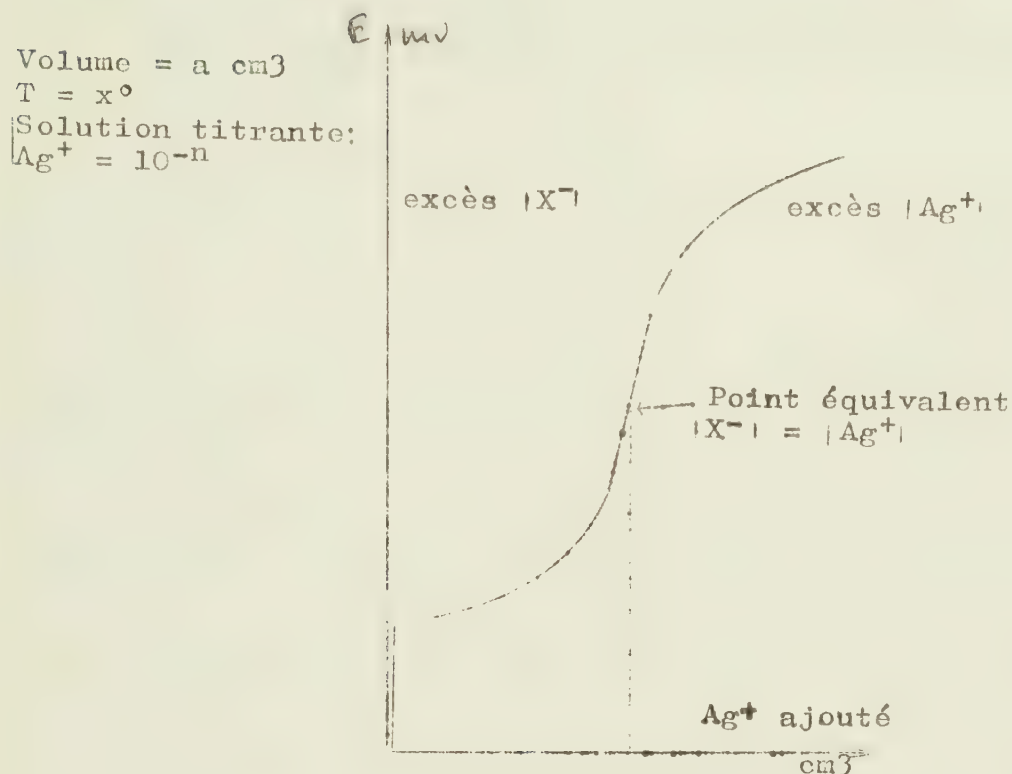
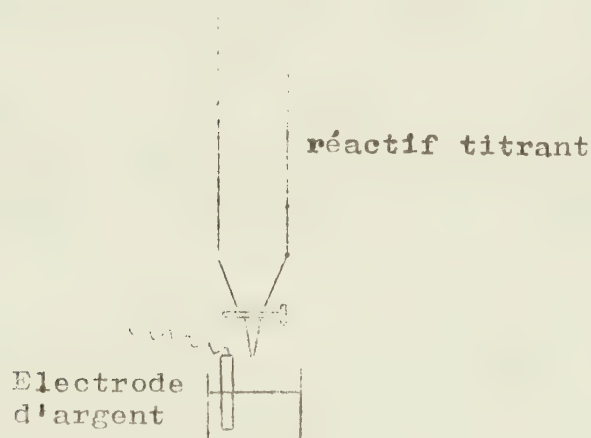


Fig. (1)
 (Dosage X^- par Ag^+)



La solution en titrage comprend :

- Fig. (2)
- 1°) ions précipitant par Ag^+
 Cl^- , Br^- , I^-
 - 2°) ions ne précipitant pas par Ag^+
 NO_3^- , SO_4^{2-} ...
 K^+ , Na^+ ...
 - 3°) solvants
 eau
 solvant organique..

1900-1901

1902-1903

1904-1905

1906-1907

1908-1909

1910-1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

en portant sur un graphique, fig. (1), en abscisse, les quantités progressivement ajoutées d'ions argent, et en ordonnée, les potentiels successifs et correspondant de l'électrode, on obtient une série de points qui permettent de tracer une courbe en forme de S ; cette courbe est remarquable par la plus forte variation du potentiel d'électrode pour des quantités d'ions argent égales à la quantité initiale d'ions Cl^- : en ce point, comme



les ions surnageants Cl^- et Ag^+ sont en concentration égale :

$$|\text{Cl}^-| = |\text{Ag}^+| \quad (4)$$

Dans le cas de deux halogénures, nous trouvons deux points d'inflexion, un pour chaque halogénure, et dans le cas de trois halogénures, trois points d'inflexion, dans l'ordre suivant : d'abord l'iodure, puis le bromure, enfin le chlorure.

Les quantités d'ions argent ajoutées à chaque point d'inflexion, déterminent successivement les quantités de chaque halogénure initialement présentes dans la solution.

LIMITES PHYSIQUES DE LA SOLUTION : LES ENERGIES MISES EN JEU.

D'un point de vue thermodynamique, tous les composants de la solution entrent en jeu : la solution est composée des ions Cl^- , Br^- , I^- , seuls ou mélangés, des ions Ag^+ , et d'un solvant qui est généralement de l'eau, H_2O , mais qui peut-être additionné d'un solvant organique miscible, tel que l'éthanol, l'acétone... A côté des ions qui participent directement à la réaction de précipitation, on trouve des ions tels que NO_3^- , SO_4^- ,... K^+ , Na^+ ... qui ne sont pas précipitables par l'ion argent, mais qui accroissent la quantité totale des ions présents dans la solution, et déterminent sa force ionique. La solution peut effectuer des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Fig. (2).

Les limites de la solution sont les parois du vase où s'effectue la précipitation, et la surface libre de cette solution. A travers ces limites, qui permettent des échanges d'énergie avec le milieu extérieur, il peut y avoir transfert d'énergie calorifique. La solution peut échanger des électrons avec l'électrode, et fonctionner ainsi, comme un des éléments d'une demi-pile électrique : ce transfert d'électrons qui modifie sa composition chimique, révèle une transformation d'énergie chimique en énergie électrique ; enfin, la composition de la solution, peut être modifiée par l'addition d'ions titrants, de solvants, ou par la précipitation d'une phase

insoluble d'halogénures d'argent : mais si la composition chimique de la solution est modifiée, son énergie chimique, énergie qui permet de déplacer physiquement les éléments de la solution, aura été également transformée.

Selon le premier principe de la thermodynamique, l'énergie totale, U , de la solution est parfaitement définie à tout instant du dosage, et la variation totale de cette énergie, dU , entre deux états voisins, 1 et 2, du dosage, ne dépend que des valeurs de U en 1 et 2, et non des valeurs intermédiaires de cette énergie, quand la solution passe de l'état 1 à l'état 2.

Les différentes variations de cette énergie U , avec le milieu extérieur, au total, dU , représentent :

1°) La mise en équilibre thermique, avec le milieu extérieur, en transférant Q calories, la réaction pouvant être exothermique ou endothermique :



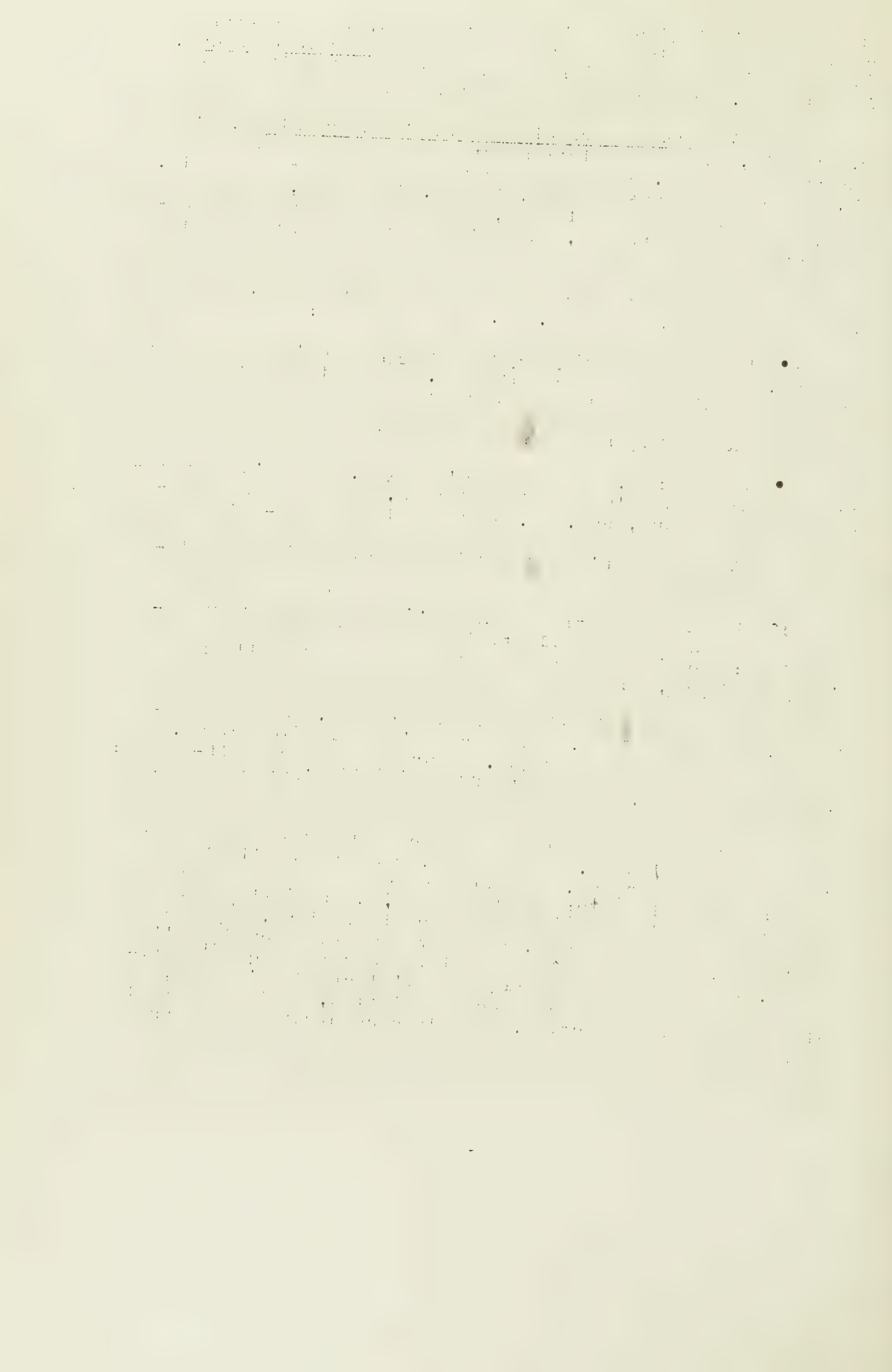
2°) La dépense, ou le gain d'énergie, lors d'une variation possible du volume de la solution, soumise à la pression atmosphérique, est, δw , un travail pression-volume.

Ce travail n'est généralement pas producteur d'énergie utilisable.

3°) Toutes les autres formes d'énergie sont susceptibles de fournir un travail utilisable à l'extérieur de la solution : ces énergies sont groupées dans l'appellation d'énergie libre, δu .

Cette énergie libre de la solution, peut se manifester, en particulier, sous forme d'énergie électrique, et créer un potentiel électrique, mesurable dans un volt-mètre : cette prise de potentiel est effectuée par l'intermédiaire d'une électrode d'argent.

Mais si cette énergie libre fait varier la composition de la solution, par exemple, par insolubilisation d'halogénures d'argent, elle aura changé la concentration en ions argent de la solution et partant, modifié l'énergie électrique que la solution peut fournir ; ainsi, énergie électrique et énergie chimique sont dans la dépendance l'une de l'autre, et il doit être possible de relier, quantitativement, le potentiel électrique de l'électrode d'argent, qui échange des électrons avec la solution, et le potentiel chimique de cette solution, dont la concentration en ions argent varie.



D'après le premier principe de la thermodynamique, la somme de toutes les variations d'énergie, est égale à la variation de l'énergie totale U, soit dU :

$$dU = \delta q + \delta w + \delta u \quad (6)$$

δ dU ne dépend que des valeurs de U en 1 et 2, mais comme δw dépend des variations de la pression entre 1 et 2, δq et δu en dépendent indirectement aussi : c'est pour cela que le signe δ doit être utilisé pour indiquer que ces différentes énergies partielles : δq , δw et δu , dépendent des états intermédiaires, pris successivement par la solution, en allant de l'état 1 à l'état 2.

Cependant, on peut valablement considérer, tout au moins sur quelques heures, que la pression atmosphérique est constante, et que la température peut l'être aussi, si l'on travaille dans une pièce isolée (chambre noire), ou climatisée ; ces conditions expérimentales seront toujours, par la suite, sous entendues comme remplies ; les variations des énergies partielles δq , δw , et δu , ne dépendant plus alors que des valeurs de q, w et u, pris dans l'état 1, puis dans l'état 2, ~~et~~ seront représentées par dq, dw, du, car q, w et u, admettent alors un potentiel, et l'équation (6) devient :

$$dU = dq + dw + du \quad (7)$$

Chacune de ces énergies partielles, que ce soit dq, dw ou du, peut être considérée comme résultant de l'action réciproque de deux grandeurs, l'une, qui est une grandeur intensive, qui détermine les variations de l'autre grandeur, qui est une grandeur extensive. C'est ainsi que pour chaque sorte d'énergie, on peut écrire :

a) Energie calorifique :

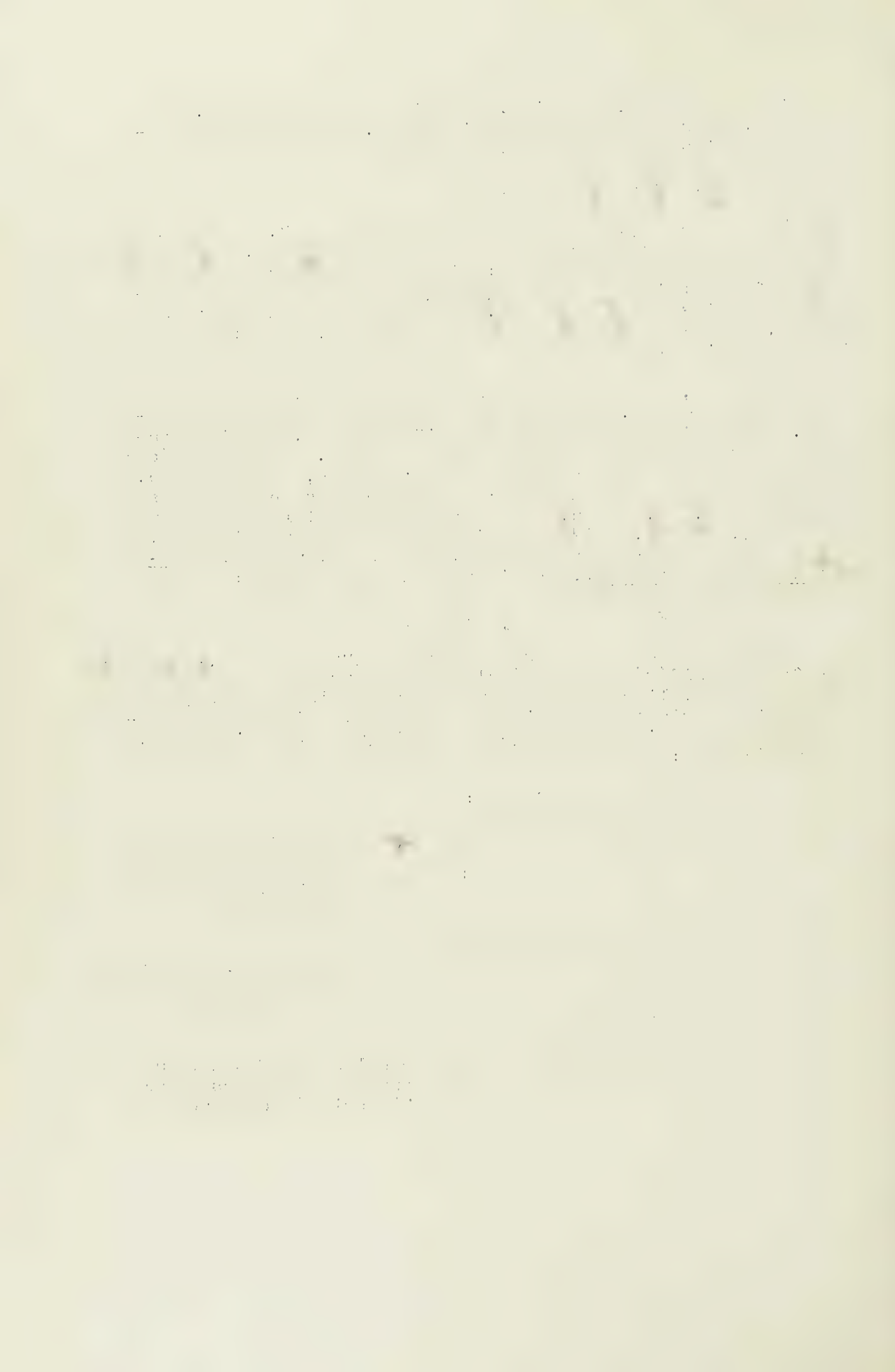
$$dq = TdS \quad (8) \quad \begin{array}{l} T = \text{température absolue} \\ \text{en degré Kelvin} \\ S = \text{entropie en calories/} \\ \text{mole/deg.} \end{array}$$

b) Energie pression-volume :

$$dw = PdV \quad (9) \quad \begin{array}{l} P = \text{pression en atmosphère} \\ V = \text{volume en litre} \end{array}$$

c) Energie libre

$$du = E \cdot zF \quad (10) \quad \begin{array}{l} \text{pour les manifestations de} \\ \text{cette énergie sous forme} \\ \text{d'énergie électrique.} \end{array}$$



E = Force électromotrice
en volts

zF = Quantité d'électricité transportée

avec F = quantité d'électricité qui dépose, par électrolyse, un équivalent gramme d'argent.

z = nombre d'équivalents ayant subi la transformation.

- pour les manifestations sous forme d'énergie chimique, avec le transfert des constituants de la solution, constituants qui supportent cette énergie libre.

$$du = \sum \mu_x dn_x \quad (11) \quad \begin{array}{l} \mu_x = \text{potentiel chimique} \\ dn = \text{nombre de moles de} \\ \quad x, \text{ transférées.} \end{array}$$

Le signe $\sum$ signifiant que la sommation des énergies chimiques doit s'étendre à tous les constituants de la solution

DEFINITION DU POTENTIEL CHIMIQUE.

Mathématiquement, le potentiel chimique, μ_x du constituant x , est la variation, infiniment petite, de l'énergie libre de la solution, rapportée à une variation infiniment petite elle aussi, de la fraction molaire de ce constituant x . Aux faibles concentrations, la fraction molaire est assimilable à la concentration molaire. Cette variation, infiniment petite, de l'énergie libre, n'entraîne pratiquement aucune modification de la composition de la solution ; plus brièvement on dit que μ est l'énergie libre partielle molaire du constituant x .

Physiquement, μ_x , potentiel chimique du composant x , est considéré comme la variation d'énergie libre de la solution, maintenue à température et pression constante, créée par l'addition d'une mole de x , à une quantité de solution telle que la composition de celle-ci n'est pas sensiblement modifiée.

1. The first part of the report
describes the general situation
of the country in 1950.

2. The second part of the report
describes the general situation
of the country in 1951.
3. The third part of the report
describes the general situation
of the country in 1952.
4. The fourth part of the report
describes the general situation
of the country in 1953.

5. The fifth part of the report
describes the general situation
of the country in 1954.
6. The sixth part of the report
describes the general situation
of the country in 1955.

7. The seventh part of the report
describes the general situation
of the country in 1956.
8. The eighth part of the report
describes the general situation
of the country in 1957.
9. The ninth part of the report
describes the general situation
of the country in 1958.

10. The tenth part of the report
describes the general situation
of the country in 1959.
11. The eleventh part of the report
describes the general situation
of the country in 1960.
12. The twelfth part of the report
describes the general situation
of the country in 1961.

POTENTIEL CHIMIQUE ET POTENTIEL ELECTRIQUE.

dU , dq et dw ayant des valeurs bien déterminées, et admettant un potentiel, la valeur de du , est la même que l'énergie libre se manifeste, soit sous forme de potentiel chimique, soit sous celle de potentiel électrique ; par conséquent :

$$E \cdot zF = \sum \mu_x \, dn_x \quad (12)$$

En substituant des variations du potentiel électrique, aux variations du potentiel chimique, on relie le potentiel électrique aux variations de la fraction molaire du constituant x , (et aux grandes dilutions, aux variations de la concentration molaire de ce constituant) : cette dualité potentiel chimique-potentiel électrique, est la base théorique des titrages potentiométriques.

Selon le cas, on a l'équation :

$$dU = TdS - PdV + E \cdot zF \quad (13)$$

ou l'équation :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_x \, dn \quad (14)$$

NOTES : 1) Le signe positif est adopté pour tout gain d'énergie par la solution.

2) D'après le deuxième principe de la thermodynamique, les réactions spontanées ne peuvent se produire qu'avec une entropie, S , croissante.

ENTHALPIE.

Les mesures thermodynamiques expérimentales sont, pour les réactions chimiques, généralement effectuées dans des calorimètres, ces mesures étant faites à température et pression constantes ; les chiffres ainsi obtenus donnent directement la variation de l'énergie totale dU , corrigée du travail (pression - volume, $-PdV$, valeur que l'on considère comme la variation d'une nouvelle grandeur appelée Enthalpie, H ; d'où :

$$dU + PdV = dH = TdS + E \cdot zF = TdS + \sum \mu_x \, dn_x \quad (15)$$

Cette formule montre, entre autre, que pour une même valeur de dH , un dS petit, laissera disponible une énergie libre plus grande.

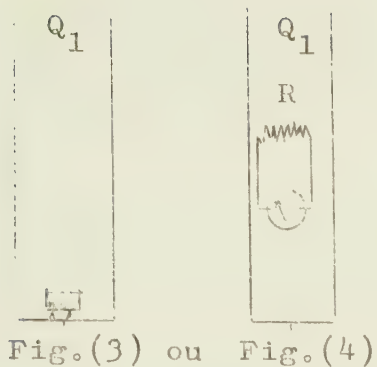
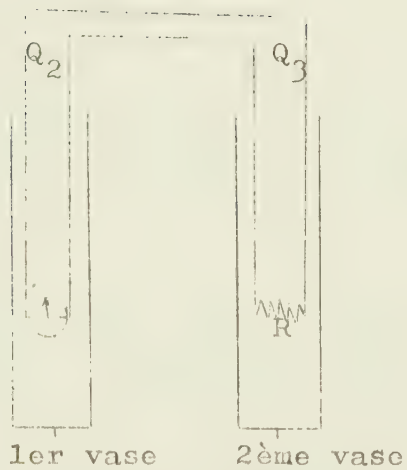


Fig. (3) ou Fig. (4)

1ère expérience



1er vase 2ème vase

Fig. (5)

2ème expérience

Conducteur électrique
vers la $\frac{1}{2}$ pile de références

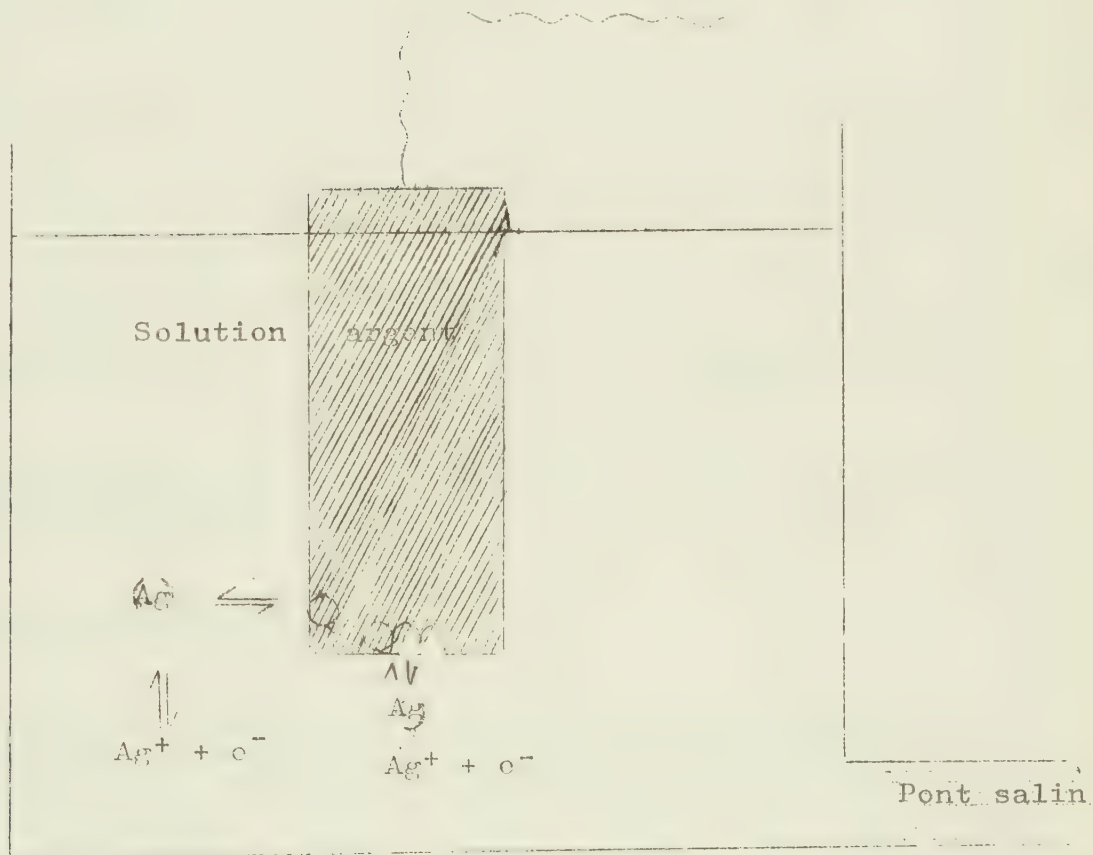


Fig. (6)

vers la $\frac{1}{2}$ pile
de références.

CONDITIONS DE REVERSIBILITE THERMODYNAMIQUE.

On observe, expérimentalement, que cette valeur, dS , est d'autant plus élevée, que la réaction chimique est menée plus lentement à son terme.

Ainsi :

1°) Si la réaction étudiée est effectuée dans un vase de Dewar, dont les parois sont isolantes, en ramenant le contenu de ce vase à la température initiale, on recueillera Q_1 calories (fig.3).

2°) Si cette même réaction est utilisée pour constituer une pile électrique qui débite dans une résistance, l'ensemble étant toujours placé dans ce même vase de Dewar, Q_1 calories sont encore obtenues en ramenant la température initiale, quelle que soit la valeur donnée à R (fig.4).

3°) Par contre, si la résistance est placée dans un deuxième vase de Dewar, indépendant du premier, (fig.5), Q_3 calories seront recueillies à travers la résistance, R et Q_2 calories dans le premier vase de Dewar où s'effectue la réaction chimique ; on a ainsi séparé ce qui, dans cette réaction chimique, correspond à l'entropie de la pile, et ce qui correspond à son énergie libre ; on a toujours $Q_2 + Q_3 = Q_1$, quelle que soit la valeur donnée à R , mais Q_2 sera d'autant plus faible que R sera plus élevé.

L'augmentation de R a en effet diminué la vitesse de transfert des électrons provenant de la réaction chimique ; quand R tend vers une valeur infinie, Q_3 tend vers la valeur limite Q_1 , car dans ces conditions, dS , est pratiquement nul. Comme la quantité de courant débitée a été très faible, et que dS est négligeable, il nous serait possible, par renversement du courant électrique, de revenir à l'état initial ; dans ces conditions, la mesure de Q_3 aura été effectuée dans des conditions idéales de réversibilité thermodynamique de la pile, et représentera l'énergie libre de cette pile.

Les mesures potentiométriques devront donc toujours être effectuées avec des potentiomètres dont la résistance électrique est pratiquement infinie.

POTENTIEL CHIMIQUE ET ACTIVITE.

Les potentiels chimiques ne sont utilisables qu'en les reliant aux activités, mais nous ne savons mesurer que des concentrations : il nous faut donc rattacher activité et concentration.

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year.

The second part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The third part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The fourth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The fifth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The sixth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The seventh part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

The eighth part of the report deals with the results of the work during the year and the progress of the work during the year.

Pour cela, une analogie est faite entre corps dissous et corps gazeux, entre concentrations et pressions ; nous savons relier, dans le cas des pressions, par une formule mathématique simple, le travail de détente d'un gaz à sa variation de volume, sa pression restant constante (ou inversement), ainsi que sa température.

1°) Pour un gaz idéal, le travail d'expansion d'une molécule-gramme à température constante est :

$$dU = \int_1^2 P \cdot dV = \int_1^2 RT \cdot dV/V \quad (16)$$

Puisque $PV = RT$, le signe $\int_1^2$ est un signe d'intégration ; il indique que l'on effectue la somme de tous les travaux élémentaires partiels que le gaz accomplit en allant de l'état 1 à l'état 2.

L'intégration de dV/V est égale à $\ln V_2/V_1$. Comme $PV = RT$, il s'en suit que $P_1V_1 = RT = P_2V_2$, d'où $P_1/P_2 = V_2/V_1$ et par conséquent, l'intégration de dP/P est $\ln P_1/P_2$ (17)

2°) Dans le cas d'un gaz réel, pour généraliser l'application de cette formule, on remplace la ~~concentration~~ ^{fugacité} par la fugacité, et l'on mesure expérimentalement, dans chaque cas particulier, les coefficients qui permettent de passer des ~~concentrations~~ ^{pressions} aux fugacités.

Pour des solutés réels, les concentrations seront remplacées par les activités, et en assimilant gaz et solutés, pressions et concentrations, fugacités et activités, on écrira que pour une molécule-gramme, et à température constante, la variation de potentiel chimique est :

$$\mu_1 - \mu_2 = du = RT \ln a_1/a_2 \quad (18)$$

On simplifie ces calculs, si l'on choisit comme activité de référence, l'activité $a = 1$, puisque le logarithme du chiffre est zéro ; et ainsi :

$$du = RT \ln a \quad (19)$$

relativement à l'état de référence

et pour n molécules-gramme :

$$du = n\mu_x - n\mu_x^0 = n RT \ln a \quad (20)$$

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1861. It is a very important document, as it contains the President's views on the secession of the Southern States.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 10, 1861. It contains information about the land and mineral resources of the United States.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 10, 1861. It contains information about the naval forces of the United States.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 10, 1861. It contains information about the military forces of the United States.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 10, 1861. It contains information about the financial resources of the United States.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 10, 1861. It contains information about the foreign relations of the United States.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 10, 1861. It contains information about the land and mineral resources of the United States.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 10, 1861. It contains information about the naval forces of the United States.

9. The ninth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 10, 1861. It contains information about the military forces of the United States.

10. The tenth part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 10, 1861. It contains information about the financial resources of the United States.

11. The eleventh part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 10, 1861. It contains information about the foreign relations of the United States.

FORCE ELECTROMOTRICE ET POTENTIEL CHIMIQUE.

A chaque moment du dosage, l'énergie libre de la solution peut être révélée sous la forme d'un potentiel électrique susceptible de produire de l'énergie électrique ; Mais chaque fois qu'on ajoute une quantité déterminée d'ions titrants, l'énergie chimique de la solution est modifiée, et comme il y a équivalence pour l'énergie libre, entre les énergies chimiques et électriques, le potentiel électrique de la solution, mesuré à ce nouveau point du dosage, aura évolué parallèlement.

1°) Si l'énergie libre produit de l'énergie électrique, $du = E \cdot zF$, (E est la force électromotrice exprimée en volts) Mais E est une valeur absolue qui n'est pas encore mesurable avec certitude : aussi, E sera mesuré relativement à sa valeur dans l'état de référence, ou état standard, pour lequel $a = 1$, et $E = E_0$, il en résulte :

$$du = (E - E_0) \cdot zF \quad (21)$$

z = nombre d'équivalents gramme transportés.

2°) Si l'énergie libre produit une énergie chimique, on a :

$$du = n RT \ln a \quad (22)$$

En chaque point du dosage, l'énergie électrique, ou l'énergie chimique disponibles sont égales, et en faisant l'équivalence des formules (21) et (22), l'équation suivante est obtenue :

$$(E - E_0) \cdot zF = n RT \ln a \quad (23)$$

Si on donne à z une valeur restreinte au nombre d'équivalents gramme par molécule gramme entrant en jeu dans la réaction, n est alors égale à 1, et :

$$E - E_0 = RT/zF \cdot \ln a \quad (24)$$

que l'on peut écrire également :

$$E = E_0 + RT/zF \cdot \ln a \quad (25)$$

qui devient en utilisant les logarithmes décimaux :

$$E = E_0 + RT/2,30259 \cdot zF \cdot \log a \quad (26)$$

équation fondamentale des titrages potentiométriques.

Observations :

De cette équation, les deux conséquences suivantes peuvent être immédiatement tirées :

1) $E - E_0$, varie comme le logarithme de l'activité ; nous notons en particulier que $E - E_0$, varie d'une même valeur toutes les fois que a , varie d'une puissance de 10 : par exemple chaque fois que la normalité diminuera 10 fois, E sera décalé de la même valeur ΔE .

2) La sensibilité des mesures potentiométriques, augmente avec la température. Ainsi chaque fois que la concentration en ions argent varie d'une puissance de 10, nous aurons selon la température, les variations de potentiel suivantes :

t°C	($E_1 - E_2$) en volts
0	0,054196
15	0,057192
25	0,059156
100	0,074036

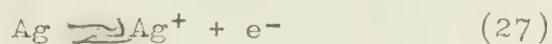
D'après ce tableau si la variation $E_1 - E_2$ s'accroît de 4 % entre 15° et 25°, limites habituelles des températures du laboratoire, elle augmente de 50 % entre 0°C et 100°C.

POTENTIEL D'ELECTRODE ET POTENTIEL ELECTRIQUE.

La prise de potentiel électrique de la solution s'effectue par l'intermédiaire d'une électrode conductrice du courant électrique ; l'extrémité non immergée de cette électrode est reliée à un potentiomètre électrique.

En argentopotentiométrie, l'électrode est généralement une électrode d'argent. Sa partie immergée peut céder ou recevoir des électrons de la solution : ces électrons sont les éléments d'un courant électrique qui, à chaque instant, est caractérisable par sa force électromotrice et son intensité.

Ces électrons proviennent de la réaction d'équilibre qui se manifeste à la surface de l'électrode, entre les atomes d'argent de l'électrode et les ions argent de la solution.



Tout au moins hypothétiquement, pour des raisons thermodynamiques, et afin d'opérer en phase homogène, nous devons supposer qu'une quantité tout au moins très minime d'atomes d'argent non ionisés, est présente dans la solution, avec une concentration qui serait maintenue constante par dissolution réversible de la lame d'argent, fig. (6). Dans le cas d'électrodes autres que les électrodes d'argent, on supposera une adsorption infiniment petite d'ions Ag^+ , passant à l'état d'atomes d'argent, (ou d'ions X^-).

Physiquement, l'hypothèse que des atomes d'argent sont présents dans la solution peut être considérée comme valable; en effet, KOROVIN (334), a montré que le potentiel standard d'une électrode métallique, E_0 , était relié au travail de sublimation du métal S, à l'énergie d'ionisation des atomes I et à l'énergie d'hydratation des ions, par l'équation :

$$z.F.E^0 = S + I \left(1 + \frac{k}{r}\right) - (B + K)$$

dans laquelle : - z et F ont leur signification habituelle

- r = rayon des ions du métal
- k et K = coefficients dépendant de la valence du métal
- B = constante.

Sur la base de cette équation, KOROVIN a pu relier les variations des potentiels normaux des électrodes métalliques aux nombres atomiques des métaux considérés dans la table périodique des éléments.

Si l'on veut rapprocher ces travaux de KOROVIN, et la nécessité thermodynamique qu'il y a de supposer constante la concentration des atomes Ag de la solution, on doit également admettre que la concentration des ions Ag^+ non hydratés est constante, ou que cette ionisation des atomes de Ag est parallèle au phénomène d'hydratation de ces ions, et simultanée.

On peut rapprocher des travaux de KOROVIN, l'observation de RAJAGOPOLAN et MATHUR (331), selon laquelle il y a un parallélisme des courbes potentiels d'électrode standard ou différence $R_a - R_i$ (R_a = rayon atomique, R_i = rayon ionique), relativement à l'ordre d'électropositivité de ces métaux.

Si l'on voulait analyser encore plus finement le phénomène des potentiels d'électrode, en tenant compte de la nature cristalline de l'électrode d'argent coulée ou laminée, on devrait, avec NIVULIN et TSYRIN (335), envisager les différents potentiels d'électrode élémentaires développés selon les directions cristallographiques des cristaux Ag^+ ; ces différents potentiels sont influencés dans leur importance relative par la nature des solutions ioniques en contact avec

le cristal d'argent. On retiendra au moins des travaux de NIVULIN et TSYRIN, que les potentiels d'électrode mesurés, dépendront de l'état de surface des électrodes d'argent et de leur mode d'entretien.

Les variations de potentiel chimique de la solution ne dépendent que des ions Ag^+ qui sont ajoutés ou soustraits, à condition que tous les autres composants de la solution soient maintenus constants, ou tout au moins remplacés par une quantité équivalente d'ions possédant la même charge, le solvant restant identique ; il en est bien ainsi quand on précipite Cl^- par Ag^+ : Cl^- est en effet remplacé par une quantité équivalente d'ions NO_3^- , qui assure l'électroneutralité du NO_3Ag ajouté ; le solvant utilisé est l'eau, aussi bien pour la solution titrée que pour les ions titrants ; la concentration de la solution titrante sera choisie telle que l'accroissement du volume de la solution en titrage, au cours du dosage, soit très faible. On verra qu'une variation de 1 % de ce volume est négligeable, mais que 10 % est une limite à ne pas dépasser.

En conclusion, les variations de concentration en ions Ag^+ , par l'intermédiaire de la réaction d'équilibre (27), modifient donc le potentiel électrique de l'électrode, et ainsi, le potentiel électrique de la solution (non mesurable directement) est bien relié au potentiel électrique de l'électrode.

DEMI-PILE DE REFERENCE.

Le potentiel d'électrode n'est pas accessible directement à nos mesures électriques : en effet, pour qu'un courant électrique puisse se manifester à partir de l'électrode, ou vers cette électrode, il est nécessaire de fermer le circuit, et pour cela de la relier à une solution dans laquelle est immergée une autre électrode ; ce nouvel ensemble, électrode et solution, est lui aussi susceptible de recevoir, ou de fournir des électrons, mais son propre potentiel électrique, qui n'est pas mesurable lui aussi directement, est pris comme potentiel de référence : ce deuxième ensemble, électrode-solution, est la demi-pile de référence.

Les deux solutions, celle de la demi-pile de mesure et celle de la demi-pile de référence, seront mises directement en contact, ou, plus généralement réunies par une solution saline intermédiaire ou pont salin (on supposera pour l'instant que les contacts, pont-salin-solution, ne développent pas de forces électromotrices propres ; ce problème particulier sera abordé en fin de chapitre de thermodynamique).

Il est convenu que le potentiel de la demi-pile de référence, a toujours la valeur zéro, quelque soit la température à laquelle elle se trouve portée. Mais comme le potentiel de toute demi-pile dépend à la fois de l'électrode et de la solution, il a fallu faire choix d'une demi-pile qui pouvait être toujours construite dans de parfaites conditions de pureté et de reproductibilité ; la demi-pile choisie pour servir de référence est la demi-pile à hydrogène.

Mais la mise en oeuvre d'une électrode à hydrogène est longue et délicate ; l'électrode saturée au calomel est habituellement choisie comme électrode secondaire de référence. Les potentiels de cette électrode relativement à ceux de l'électrode hydrogène sont connus avec grande précision pour les différentes températures possibles d'utilisation : il est donc toujours possible de transposer le potentiel, mesuré relativement à l'électrode au calomel, à la valeur du potentiel qui aurait été trouvée si la mesure avait été faite directement par rapport à l'électrode à hydrogène.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE POTENTIEL DE L'ELECTRODE SECONDAIRE DE REFERENCE.

Les potentiels que l'on peut relever dans la littérature sont donnés à la température de 25°C , même relativement à l'électrode de référence au calomel ; cette température est en effet la température de référence des mesures de thermodynamique pure.

Mais en pratique, comme on opère généralement à la température normale du laboratoire, l'électrode de référence est à une température différente de 25° ; il n'est plus possible, dans ces conditions, de comparer valablement les chiffres que l'on obtient expérimentalement, et ceux qui ont pu être relevés dans la littérature.

On peut, cependant, corriger les chiffres obtenus pour les ramener aux valeurs qui seraient les leurs si les mesures avaient été effectuées à 25°C ; pour faire ces corrections, il faut tenir compte :

1°) des valeurs du potentiel de l'électrode au calomel, rapportées à celles de l'électrode à hydrogène.

2°) des valeurs du potentiel de l'électrode au calomel, à température variable, comparées à celles du potentiel de l'électrode au calomel maintenues à 25°C .

3°) des valeurs du potentiel de l'électrode à hydrogène, à température variable, relatives à celles de l'électrode à hydrogène maintenues à 25°C .

D'après BATES (1), les valeurs du potentiel de l'électrode saturée au calomel, par rapport au potentiel de l'électrode à hydrogène de référence, sont, à différentes températures, les suivantes :

t °C	E en Volt
12	+0,2528
15	+0,2508
20	+0,2475
30	+0,2417
35	+0,2391
38	+0,2375

D'après WINGFIELD et ACRA (2), la variation du potentiel d'une électrode au calomel saturé, par rapport à celui d'une électrode au calomel saturé maintenue à 25°C, varie de 0,25 mv par degré, entre les températures de 22°C et 31°C, l'électrode positive étant celle qui a la température la plus élevée.

Enfin, d'après BATES (1), la même expérience effectuée avec l'électrode de référence à hydrogène, donne une variation de -0,6 mv par degré.

Les corrections peuvent être appliquées aux trois possibilités de Mesures suivantes :

1°) Electrode de Mesure et électrode de référence, toutes deux à 25°C : il n'y a pas de correction à faire évidemment.

2°) L'électrode de référence est à 25°C, l'électrode de mesure à une température différente de 25°C.

Prenons l'exemple d'une électrode de mesure à 26°C, +100 mv ayant été mesurés par rapport à l'électrode saturée au calomel maintenue à 25°C ; le potentiel de cette électrode de référence rapporté à une électrode à hydrogène, à 25°C étant de 2444 mv au total on aurait mesuré +344 mv.

3°) Electrode de Mesure et électrode de référence sont toutes deux à une même température, température qui n'est pas 25°C : c'est le cas habituel.

Ainsi, si nous avons mesuré à 26°C, +100 mv, relativement à une électrode au calomel maintenue également à 25°C, nous aurions mesuré +100,25 mv relativement à l'électrode au calomel à 25°C, et +344,25 mv relativement à l'électrode à hydrogène à 25°C.

Inversement, nous pourrions calculer le potentiel qui aurait été mesuré relativement à une électrode à hydrogène dont la température serait 26°C : le calcul est le suivant :

$$(100 + 0,25) + (244 + 0,60) \text{ soit } 344,85 \text{ mv.}$$

POTENTIEL D'ELECTRODE ET PRODUIT DE SOLUBILITE.

L'influence de la température sur le potentiel de la demi-pile de mesure a été calculée précédemment en l'absence d'ions précipitant l'ion argent.

En présence d'un halogénure précipitant dans la solution, les conditions de sensibilité optima des dosages argentopotentiométriques peuvent être également calculées.

Les équations qui commandent la précipitation sont, en effet, les suivantes :



Cette équation est celle d'une réaction réversible dont K est la constante d'équilibre.

$$2^{\circ}) \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgX}]} \cdot [\text{X}^-] = K \quad (28) \quad K = \text{constante d'équilibre.}$$

3°) Si un précipité de AgX est présent, l'activité des molécules dissoutes [XAg] est maintenue constante, et l'on peut écrire :

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-] = K \text{ XAg} = P_{\text{SXAg}} \quad (29)$$

P_{SXAg} = produit de solubilité de XAg :
c'est une nouvelle constante.

Les variations de Ag^+ , avec X^- et P_S , seront étudiées mathématiquement avec les dosages théoriques, et les tracés des courbes idéales de précipitation ; mais, cependant, des conclusions intéressantes peuvent être obtenues en introduisant dans l'équation (25) $E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a$, l'équation 29 ; d'où la nouvelle formule :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln (P_S / [\text{X}^-]) \quad (30)$$

D'après cette équation, les variations des activités de Ag^+ , données par $P_S / [\text{X}^-]$, seront d'autant plus petites, pour une même variation de $[\text{X}^-]$, que le produit de solubilité P_S , sera plus petit ; par exemple, la variation de la concentra-

tion en ions argent de la solution, pour une même très petite variation d'activité d'un des trois halogénures, ira en *augmentant* comme les produits de solubilité augmenteront, à une même température, en passant des iodures aux bromures et de ceux-ci aux chlorures ; également pour un même halogénure avec la décroissance de la température qui amène une sensible diminution de P_{XAg} . *Par conséquent il faudra moins d'ions argent pour obtenir la même variation de la concentration X^- .*

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SENSIBILITE DES DOSAGES.

Cette influence est évaluable en suivant le raisonnement ci-après :

Si dans l'équation (29), $[X^-] \cdot [Ag^+] = P_{S_{XAg}}$, P_S est accru n fois, Ag^+ augmentera lui-même n fois pour équilibrer la même quantité d'ions X^- ; inversement, pour une même variation de Ag^+ , la variation de X^- devra être n fois plus grande, si P_S est lui-même n fois plus grand.

Si cette quantité d'ions Ag^+ , dans l'unité de volume, représente la plus petite variation appréciable, par mesure potentiométrique, de la concentration en ions Ag^+ (quantité définissant la sensibilité de la technique utilisée), et si P_S est augmenté n fois, pour que le dosage soit effectué avec cette même sensibilité, X^- doit être n fois plus important, ou bien, si la concentration en X^- reste inchangée, la sensibilité aura diminuée n fois.

Il est intéressant de faire une application comparative à $ClAg$, $BrAg$ et IAg .

1ère application : $ClAg$.

D'après J. A. GLEDHILL et MAC P. MALAN (3), les valeurs des produits de solubilité sont les suivantes, aux différentes températures :

$t^{\circ}C$	$P_S \cdot 10^{-10}$
5	$0,256 \pm 0,020$
15	$0,700 \pm 0,030$
25	$1,780 \pm 0,010$
35	$4,20 \pm 0,08$
45	$9,35 \pm 0,12$
55	$21,40 \pm 0,18$

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

PRODUITS DE SOLUBILITE DE ClAg

D'après les valeurs de GLEDHILL et MAC P. MALAN

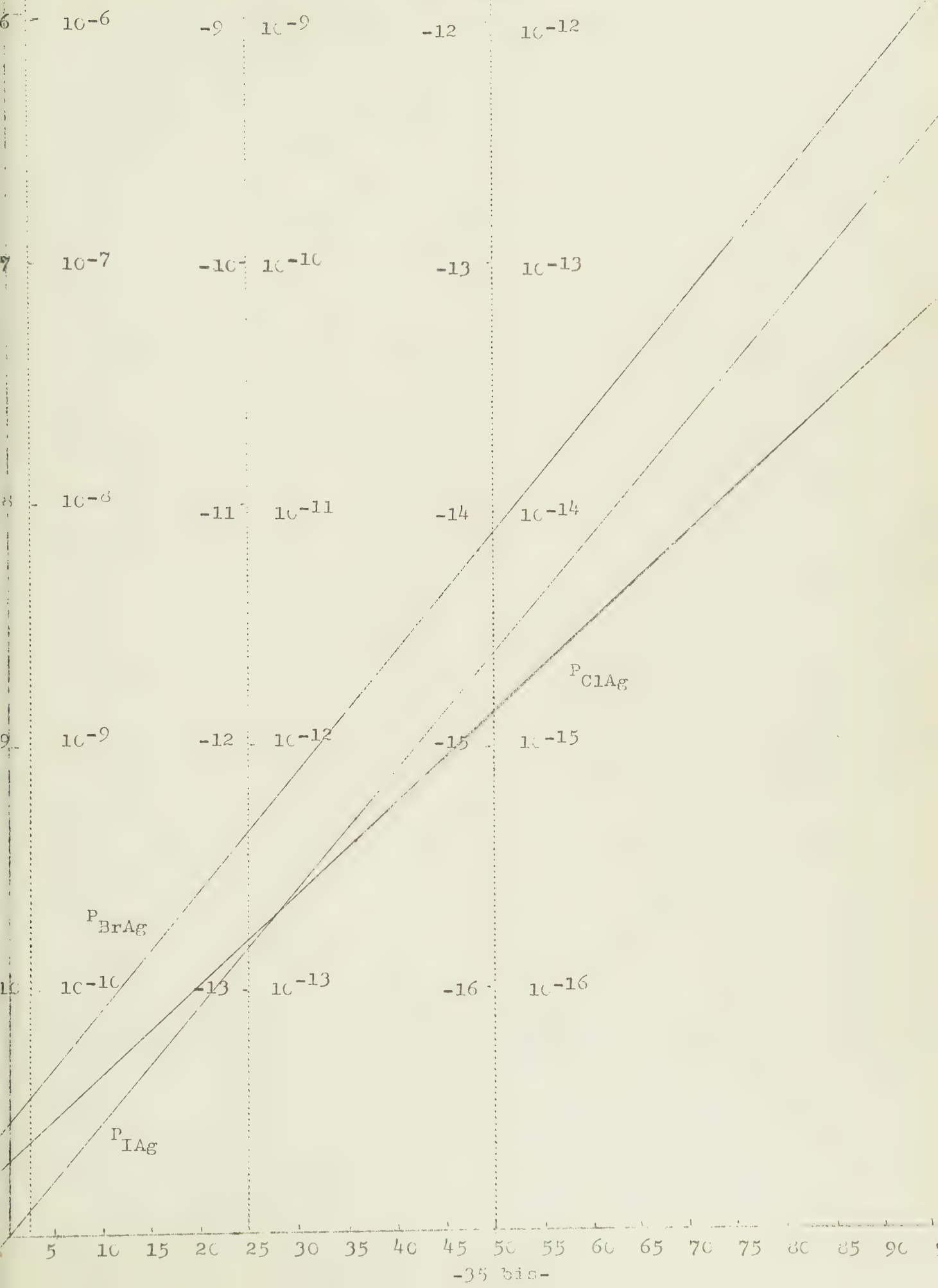


$\wedge$ $P_{I\text{Ag}}$

$\wedge$ $P_{Br\text{Ag}}$

$\wedge$ $P_{Cl\text{Ag}}$

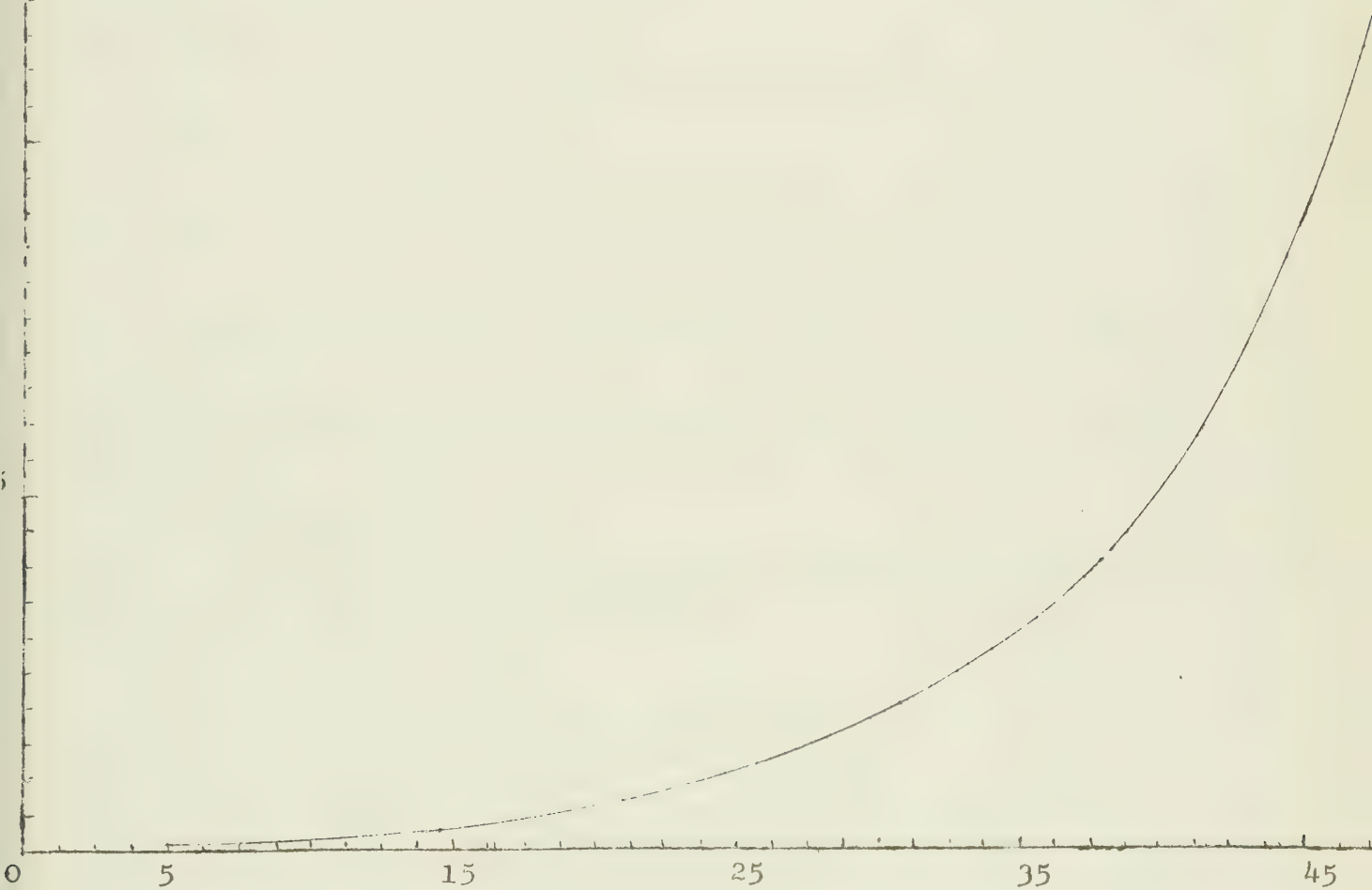
$\text{Log } P_{X\text{Ag}} = f(T)$



P_{BrAg}
 10^{-14}

PRODUIT DE SOLUBILITE de BrAg

D'après les valeurs de GLEDHILL et MAC P. MALAN



D'après ce tableau, le produit de solubilité, en passant de la température de 5°C, à celle de 55°C, augmente de 83,6 fois alors que la valeur $RT/2,3.zF$ ne passe que de 55,2 à 64,1.

Si l'on suppose que la concentration de Ag^+ passe de 10^a à 10^{a+1} , cette variation représentant la sensibilité des mesures des concentrations des ions Ag^+ , à la température de 5°C, le logarithme de 10 étant égale à 1, cette sensibilité sera représentée par une variation de potentiel de 55,2 mv.

A 55°C la variation de la concentration de l'ion Ag^+ n'est plus que de $10/83,6$, entraînant une variation ~~de potentiel de~~ 0,12 ~~mv~~, comme si la concentration de Ag^+ à 5°C n'était passée que de 1.10^a à $1,12.10^a$, d'où :

$$E_1 - E_2 = (RT/2,3.zF). \log 1,12.10^a - (RT/2,3.zF). \log 1.10^a \quad (31)$$

ou encore :

$$= (RT/2,3.zF). (\log 1,12 - \log 1)$$

ou

$$= RT/2,3.zF. \log 1,12 \quad (32) \quad \text{car } \log 1 = 0$$

$$= 64,1.0,049 = 3,14 \text{ mv, au lieu de } 55,2 \text{ mv.}$$

En conséquence, la sensibilité a été diminuée 17,6 fois, tandis que le facteur RT/zF n'est accru que de 1,16 fois.

Conclusion : La sensibilité maxima sera obtenue en opérant à 0°, c'est-à-dire à la température de la glace fondante.

2ème application : BrAg.

D'après J. A. GLEDHILL et MAC P. MALAN (3), les valeurs des produits de solubilité de BrAg, aux différentes températures, sont les suivantes :

t °C	$P_S.10^{-13}$
5	$0,47 \pm 0,02$
15	$1,48 \pm 0,28$
25	$5,20 \pm 0,40$
35	$16,0 \pm 0,50$
45	$45,6 \pm 0,8$
55	$128,2 \pm 1,4$

Les chiffres ainsi rapportés montrent que le produit de solubilité de BrAg s'accroît de 273 fois de 5°C à 55°C, tandis que la variation de concentration des ions argent n'est plus que de 10/273, soit sensiblement 0,037.

Par un raisonnement identique à celui appliqué à ClAg :

$$E_1 - E_2 = 64,1 \cdot \log 1,037 \text{ ou} \\ = 64,1 \cdot 0,0158 = 1,01 \text{ mv}$$

la sensibilité est donc diminuée 55 fois. L'influence de la température est ^{donc} plus importante encore pour BrAg, plus insoluble, que pour ClAg.

3ème application : IAg.

Etant donné les valeurs des produits de solubilité de IAg, à 25°C et à 65°C, valeurs qui ont été relevées dans la littérature, soit $1,56 \cdot 10^{-16}$ à 25°C et $1,26 \cdot 10^{-14}$ à 65°C, et en extrapolant les valeurs de leurs logarithmes, les valeurs de $P_{S\text{I}Ag}$, calculées à 5°C et 55°C sont $1,7 \cdot 10^{-17}$ à 5°C et $4,2 \cdot 10^{-15}$ à 55°C. La variation de la concentration en ions Ag^+ n'est donc plus que de 10/240 soit 0,04 ; d'où :

$$E_1 - E_2 = 64,1 \cdot \log 1,04 = 64,1 \cdot 0,018 = 1,1 \text{ mv, soit une diminution de 50 fois de la sensibilité.}$$

Conclusion : L'influence de la température s'accroît avec l'insolubilité de l'halogénure d'argent considéré ; cependant, en pratique, comme la solubilité du chlorure d'argent est assez élevée, l'abaissement de la température de la solution pour accroître la sensibilité des dosages, sera une méthode intéressante même dans le cas du chlorure d'argent.

POTENTIEL EQUIVALENT.

Le point équivalent est défini par le point du dosage où les concentrations surnageantes des ions X^- et Ag^+ , de la solution sont égales ; comme

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-] = P_{S\text{XAg}} \quad (29), \text{ il s'en suit que :}$$

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] = \sqrt{P_{S\text{XAg}}}} \quad (33)$$

En introduisant dans l'équation $E = E_0 + (RT/zF) \cdot \ln \text{Ag}^+$ (24) la valeur de Ag^+ donnée par l'équation (33), la valeur de E, au point équivalent, ou potentiel équivalent, sera pour l'halogénure d'argent considéré :

PRODUIT DE SOLUBILITE de IAg

P_{IAg}

-2.10^{-15}

-1.10^{-15}

-1.10^{-16}

-1.10^{-17}

5 10 15 20 25 30 35 40 45

$$E_{eq_{XAg}} = E^{\circ} + (RT/zF) \cdot \ln \sqrt{P_{S_{XAg}}} \quad (34)$$

comme E° , est le potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution d'ions Ag^{+} d'activité égale à 1, que l'on représente par $E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}}$ (34) s'écrit :

$$E_{eq_{XAg}} = E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}} + (RT/zF) \cdot \ln \sqrt{P_{S_{XAg}}} \quad (35)$$

CORRESPONDANCE ENTRE POTENTIELS EQUIVALENTS ET PRODUITS DE SOLUBILITE.

En appliquant la formule :

$$E = E^{\circ} + RT/zF \cdot \ln [Ag^{+}]$$

et sachant qu'au point équivalent d'un dosage X^{-} par Ag^{+} , $[X^{-}] = [Ag^{+}] = \sqrt{P_{S_{XAg}}}$ (33), on obtient la formule :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{1}{2} \frac{RT}{zF} \log P_{S_{XAg}} \quad (34)$$

d'où

$$P_{S_{XAg}} = \text{antilog} \frac{2(E_{eq} - E^{\circ})}{RT/zF}$$

Les valeurs de $P_{S_{XAg}}$, pour différentes valeurs de E_{eq} , comprises entre +400 mv et -400 mv, ont été calculées sur la base d'une température de +20°C.

Pour des valeurs de E_{eq} expérimentaux, il y a lieu de tenir compte des décalages E_{eq} de potentiel provenant des potentiels de jonction, force ionique ...

Ces valeurs ont été groupées dans le tableau correspondant.

TABEAU DE CORRESPONDANCE ENTRE LES POTENTIELS EQUIVALENTS
A 20°C ET LES PRODUITS DE SOLUBILITE

E/cal mV	P _{XAg}	E/cal mV	P _{XAg}	E/cal mV	P _{XAg}	E/cal mV	P _{XAg}
+400	1,95.10 ⁻⁶	+200	5,63.10 ⁻¹³	0	7,47.10 ⁻²⁰	-200	9,91.10 ⁻²⁷
+390	1,92.10 ⁻⁶	+190	2,55.10 ⁻¹³	-10	3,39.10 ⁻²⁰	-210	4,49.10 ⁻²⁷
+380	8,72.10 ⁻⁷	+180	1,15.10 ⁻¹³	-20	1,53.10 ⁻²⁰	-220	2,03.10 ⁻²⁷
+370	3,95.10 ⁻⁷	+170	5,24.10 ⁻¹⁴	-30	6,95.10 ⁻²¹	-230	9,21.10 ⁻²⁸
+360	1,79.10 ⁻⁷	+160	2,37.10 ⁻¹⁴	-40	3,15.10 ⁻²¹	-240	4,17.10 ⁻²⁸
+350	8,11.10 ⁻⁸	+150	1,07.10 ⁻¹⁴	-50	1,43.10 ⁻²¹	-250	1,89.10 ⁻²⁸
+340	3,67.10 ⁻⁸	+140	4,87.10 ⁻¹⁵	-60	6,46.10 ⁻²²	-260	8,56.10 ⁻²⁹
+330	1,66.10 ⁻⁸	+130	2,21.10 ⁻¹⁵	-70	2,93.10 ⁻²²	-270	3,88.10 ⁻²⁹
+320	7,54.10 ⁻⁹	+120	1.10 ⁻¹⁵	-80	1,33.10 ⁻²²	-280	1,76.10 ⁻²⁹
+310	3,41.10 ⁻⁹	+110	4,53.10 ⁻¹⁶	-90	6,01.10 ⁻²³	-290	7,96.10 ⁻³⁰
+300	1,31.10 ⁻⁹	+100	2,06.10 ⁻¹⁶	-100	2,72.10 ⁻²³	-300	3,61.10 ⁻³⁰
+290	7,01.10 ⁻¹⁰	+ 90	9,30.10 ⁻¹⁷	-110	1,23.10 ⁻²³	-310	1,63.10 ⁻³⁰
+280	3,17.10 ⁻¹⁰	+ 80	4,21.10 ⁻¹⁷	-120	5,58.10 ⁻²⁴	-320	7,40.10 ⁻³¹
+270	1,44.10 ⁻¹⁰	+ 70	1,91.10 ⁻¹⁷	-130	2,53.10 ⁻²⁴	-330	3,35.10 ⁻³¹
+260	6,52.10 ⁻¹¹	+ 60	8,65.10 ⁻¹⁸	-140	1,14.10 ⁻²⁴	-340	1,52.10 ⁻³¹
+250	2,96.10 ⁻¹¹	+ 50	3,92.10 ⁻¹⁸	-150	5,19.10 ⁻²⁵	-350	6,88.10 ⁻³²
+240	1,34.10 ⁻¹¹	+ 40	1,78.10 ⁻¹⁸	-160	2,35.10 ⁻²⁵	-360	3,12.10 ⁻³²
+230	6,06.10 ⁻¹²	+ 30	8,04.10 ⁻¹⁹	-170	1,07.10 ⁻²⁵	-370	1,41.10 ⁻³²
+220	2,74.10 ⁻¹²	+ 20	3,64.10 ⁻¹⁹	-180	4,63.10 ⁻²⁶	-380	6,40.10 ⁻³³
+210	1,24.10 ⁻¹²	+ 10	1,65.10 ⁻¹⁹	-190	2,19.10 ⁻²⁶	-390	2,90.10 ⁻³³
						-400	1,31.10 ⁻³³

VARIATION DES POTENTIELS EQUIVALENTS AVEC LA TEMPERATURE.

Le potentiel équivalent est une valeur importante de référence pour les dosages argentopotentiométriques ; mais cette valeur varie beaucoup, pour un même halogénure, avec la température.

Les valeurs de ces potentiels équivalents : E_{eqClAg} , E_{eqBrAg} , E_{eqIAg} , sont calculables de 0°C à 100°C, de la façon suivante :

On connaît les potentiels expérimentaux donnés par une électrode d'argent, plongeant dans une solution saturée de ClAg, BrAg, ou IAg, et dont la concentration en halogénure est égale à 1. Ces potentiels, qui ont été relevés dans la littérature, seront représentés respectivement par :

$$E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}, E^{\circ}_{\text{Ag/AgBr}}, E^{\circ}_{\text{Ag/AgI}}$$

ces valeurs permettent de calculer, en tenant compte des valeurs connues. d'autre part, pour les produits de solubilité de AgCl, AgBr et AgI, le potentiel de l'électrode d'argent immergée dans une solution dont la concentration en ions argent est égale à 1, valeur que l'on représente par $E_{\text{Ag/Ag}^+}$.

Finalement, cette nouvelle valeur $E_{\text{Ag/Ag}^+}$ introduite, dans l'équation (35), permet de calculer les potentiels équivalents de AgCl, AgBr et AgI.

Le calcul est donc le suivant :

1er temps : Calcul de $E^{\circ}_{\text{Ag/Ag}^+}$ à partir de $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ et de $P_{\text{S AgCl}}$

comme

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag/Ag}^+} + (RT/zF) \cdot \ln [\text{Ag}^+],$$

si l'on introduit la valeur de Ag^+ , d'après l'équation du produit de solubilité $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = P_{\text{S ClAg}}$, on obtient l'équation suivante :

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag/Ag}^+} + (RT/zF) \ln (P_{\text{S}} / [\text{Cl}^-]) \quad (36)$$

Si dans cette équation $[\text{Cl}^-]$ est égale à 1, on a :

$E_{\text{Ag/AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag/Ag}^+}$, d'où la nouvelle forme de l'équation (36)

$$E^{\circ}_{Ag/AgCl} = E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}} + (RT/zF) \cdot \ln P_S \quad (38), \text{ ou encore}$$

$$E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} - (RT/zF) \cdot \ln P_S \quad (39)$$

2ème temps : Calcul du potentiel équivalent E_{eq} .

Connaissant la valeur de $E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}}$, calculée dans le 1er temps, en l'introduisant dans l'équation (35), on obtient la valeur du potentiel équivalent :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}} + (RT/zF) \cdot \ln \sqrt{P_{S_{AgCl}} \cdot X_{Ag}} \quad (35)$$

Note : Le calcul est plus direct si on introduit dans cette formule, $E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}}$, calculé à partir de $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ et de $P_{S_{AgCl}}$, et ainsi, on a successivement :

$$E_{eq_{AgCl}} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} - (RT/zF) \cdot \ln P_{S_{AgCl}} + (RT/zF) \cdot \ln \sqrt{P_{S_{AgCl}}}$$

$$E_{eq_{AgCl}} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} + (RT/zF) \cdot (\ln \sqrt{P_{S_{AgCl}}}), \text{ ou}$$

$$E_{eq_{AgCl}} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} + (RT/zF) \cdot (-\frac{1}{2} \cdot \ln P_{S_{AgCl}}), \text{ soit}$$

$$E_{eq_{AgCl}} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} - (RT/2zF) \ln P_S \quad (40)$$

APPLICATION.

1°) Calcul de $E^{\circ}_{Ag/Ag^{+}}$

a) Les valeurs données par BATES (1), pour le potentiel standard E° , de l'électrode $Ag/ClAg$, entre les températures de 0° et $95^{\circ}C$, sont en volts, les suivantes :

t °C	E Ag/AgCl en Volts
0	0,23655
5	0,23413
10	0,23142
15	0,22857
20	0,22557
25	0,22234
30	0,21904
35	0,21565
40	0,21208
45	0,20835

t °C	E _{Ag/AgCl} en Volts
50	0,20449
55	0,20056
60	0,19649
70	0,18782
80	0,1787
90	0,1695
95	0,1651
100	0,1606

(suite du tableau précédent)

(valeur ajoutée aux chiffres de BATES, par extrapolation)

b) Les valeurs des produits de solubilité seront prises parmi celles de GLEDHILL et MAC P. MALAN (2).

Il sera tenu compte des variations de :

- RT/zF , avec la température absolue, T.
- des valeurs de E_{eq} , par rapport à l'électrode de référence au calomel.
- des variations de cette électrode au calomel relativement à celles de l'électrode à hydrogène.

Les valeurs non fournies par BATES (1) ou GLEDHILL et MAC P. MALAN (2) et nécessaires au calcul, ont été obtenues par interpolation ou extrapolation graphique, les variations paraissant linéaires dans les zones où le calcul a été effectué.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Température t °C	E° Ag/Ag ⁺ / H ₂	E° Ag/Ag ⁺ / cal.
0	+822,3	+563,9
5	+818,7	+563,1
10	+814,1	+561,3
15	+809,1	+558,3
20	+803,8	+556,2
25	+798,7	+554,2
30	+794,5	+552,8
35	+788,9	+549,8
40	+784,3	+548,1
45	+778,3	+545,0
50	+772,1	+541,6
55	+765,0	+537,3

Température t °C	$E^{\circ}_{Ag/Ag^+/H^2}$	$E^{\circ}_{Ag/Ag^+/cal.}$
60	+757,9	+533,0
65	+750,5	+520,3
70	+741,9	+522,4
75	+733,0	+516,4
80	+724,1	+510,3
85	+714,0	+503,0
90	+704,7	+496,5
95	+694,5	+489,1
100	+683,9	+489,1

(suite du tableau précédent)

2°) Calcul des potentiels équivalents, $E_{eq_{XAg}}$.

a) Calcul des potentiels équivalents des dosages des chlorures d'argent : $E_{eq_{ClAg}}$.

Ces valeurs ont été calculées à partir de celles de $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$.

Température t °C	$E_{eq_{ClAg}}/H^2$	$E_{eq_{ClAg}}/cal.$
0	+529,4	+271,0
5	+526,4	+270,8
10	+522,8	+270,0
15	+518,9	+269,1
20	+514,6	+267,0
25	+510,7	+266,3
30	+506,2	+264,5
35	+502,3	+263,2
40	+498,2	+262,0
45	+493,3	+260,0
50	+488,3	+257,8
55	+482,8	+255,1
60	+477,2	+252,3
65	+471,4	+249,2
70	+464,9	+245,5
75	+457,9	+241,3
80	+451,4	+237,6
85	+444,2	+233,2
90	+437,1	+228,9
95	+429,5	+224,4
100	+422,3	+219,6

b) Calcul du potentiel équivalent des dosages des bromures d'argent : E_{eqBrAg}° .

Ces valeurs ont été calculées à partir des valeurs de $E_{Ag/AgBr}^{\circ}$.

Température t °C	E_{eqBrAg}°/H	E_{eqBrAg}°/cal
0	+429,1	+170,7
5	+423,3	+167,8
10	+418,6	+165,7
15	+413,8	+163,0
20	+409,8	+162,2
25	+405,8	+161,4
30	+402,8	+161,1
35	+397,7	+158,6
40	+393,7	+157,5
45	+388,8	+155,5
50	+383,4	+152,9
55	+377,9	+150,2
60	+372,1	+147,2
65	+366,6	+144,4
70	+360,1	+140,7
75	+353,5	+136,9
80	+347,1	+133,3
85	+339,9	+128,9
90	+333,6	+125,4
95	+326,5	+121,1
100	+318,4	+115,7

c) Calcul du potentiel équivalent des iodures d'argent $E_{eqAg/AgI}^{\circ}$.

Les valeurs des produits de solubilité de IAg , n'ont été mesurées par les différents auteurs, qu'à de rares températures, et cependant, quand on compare les chiffres ainsi obtenus à une même température, ces chiffres ne concordent pas exactement.

Pour pouvoir cependant calculer E_{eqIAg}° , par extrapolation et interpolation graphique linéaire, ont été retenues, à 25°C la valeur de $1,36 \cdot 10^{-16}$, comme produit de solubilité, et à 65°C la valeur de $1,26 \cdot 10^{-16}$, valeurs qui sont données par KLEIN MITT (4).

Pour s'assurer de la validité de ce calcul, on peut plus particulièrement vérifier la valeur à 13°C : l'extrapolation donne une valeur de $0,43 \cdot 10^{-16}$ et la mesure expérimentale de PASCAL (5) celle de $0,32 \cdot 10^{-16}$; la méthode est donc parfaitement valable en dessous de 25°C comme le laissait prévoir l'application de cette méthode dans les cas analogues de BrAg et de ClAg.

Température t °C	$E_{eq_{IAg}} / H^2$	$E_{eq_{IAg}} / cal.$
0	+307,7	+103,3
5	+336,2	+100,6
10	+350,0	+ 97,2
15	+343,6	+ 92,8
20	+337,2	+ 89,6
25	+331,2	+ 86,8
30	+326,3	+ 84,6
35	+320,3	+ 81,2
40	+315,5	+ 79,3
45	+309,5	+ 78,2
50	+303,6	+ 73,1
55	+297,0	+ 69,3
60	+290,6	+ 65,7
65	+284,2	+ 62,0
70	+276,8	+ 57,4
75	+269,4	+ 52,8
80	+262,2	+ 48,4
85	+254,0	+ 43,0
90	+246,9	+ 38,7
95	+239,1	+ 33,7
100	+231,1	+ 28,4

COMPARAISON DES POTENTIELS EQUIVALENTS OBTENUS A DES TEMPERATURES DIFFERENTES.

Aux différentes températures, les potentiels équivalents théoriques ont été donnés dans l'un des trois tableaux ci-dessus. Expérimentalement, les potentiels équivalents diffèrent des valeurs théoriques ; ces différences sont intéressantes à comparer. Mais généralement, toutes les mesures ne sont pas effectuées à une même température ; il est possible, par le calcul, de rendre comparables les différences observées, en les ramenant à ce qu'elles auraient été à une même température T.

Si à la température T_1 , E_{eq} expérimental, diffère de la valeur théorique, de a mv, du eq fait d'une concentration en ions Ag^+ , légèrement différente de celle qui était attendue,

à la température T_2 , E_{eq} expérimental différera de E_{eq} théorique de $a \cdot T_2/T_1$.

En effet, si à T_1 , $[Ag^+]$ mesuré est n fois plus grand que $[Ag^+]$ au point équivalent vrai, la variation de potentiel est $\Delta E_1 = (RT_1/zF) \cdot \ln(n \cdot Ag^+) - (RT_1/zF) \cdot \ln(Ag^+)$ (41), ou encore :

$$\Delta E_1 = (RT_1/zF) \cdot \ln(n)$$

A T_2 , pour un $[Ag^+]$ mesuré, qui serait également n fois plus grand qu'au point équivalent vrai, on aurait :

$$\Delta E_2 = (RT_2/zF) \cdot \ln(n) \quad \text{et par conséquent :}$$

$$\Delta E_1 / \Delta E_2 = T_1 / T_2 \quad (42)$$

Ainsi, ayant déterminé ΔE_2 , différence des potentiels équivalents théoriques et expérimentaux à la température T_2 , cette différence transposée à la température T_1 , ΔE_1 , sera facilement déduite.

Dans ces calculs, il est supposé que l'influence des potentiels de jonction, ainsi que celle de la force ionique sur les potentiels expérimentaux, sont connues, et que la correction a pu être effectuée.

ACTIVITE ET CONCENTRATION.

On sait qu'activité et concentration, ne doivent pas être confondues ; or les potentiels sont fonction des activités, et les mesures volumétriques ne permettent d'accéder qu'aux concentrations.

On peut cependant passer des concentrations, c , aux activités, a , si l'on connaît les coefficients d'activité, car $a = f \cdot c$. Ces coefficients varient avec la nature et la concentration de l'ion considéré ; ils sont également sous l'influence de l'ensemble des ions qui sont présents dans la solution, influence qui selon LEWIS et RANDALL, est celle de la force ionique, définie par l'égalité suivante :

$$\mu = 1/2 \cdot \sum m_i z_i^2 \quad (43) \quad \begin{array}{l} m = \text{molalité de l'ion } i \\ z = \text{valence de l'ion } i, \end{array}$$

la somme étant étendue à toutes les espèces ioniques présentes dans la solution.

Ces coefficients d'activité ont été mesurés expérimentalement, ou calculés à partir d'hypothèses théoriques. KIELLAND (6) a calculé les coefficients d'activité individuels des différents ions en solution dans de l'eau, à une température de 25°C. Les chiffres relatifs aux ions Ag^+ , Cl^- , Br^- et I^- , qui sont donnés dans le tableau suivant proviennent des chiffres donnés par KIELLAND.

Force ionique	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Coefficients d'activité Ag^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	
Cl^- , Br^- , I^-	0,975	0,964	0,945	0,925	0,898	0,84	0,805	

Si la force ionique est constante au cours du dosage, le coefficient d'activité de l'ion Ag^+ sera stable tout au long du titrage; par conséquent, en écrivant la formule :

$$E = E^\circ + (RT/zF) \cdot \ln a$$

sous la forme suivante :

$$E = E^\circ + (RT/zF) \cdot \ln c + (RT/zF) \ln f$$

c, étant la concentration de l'ion Ag^+ , et f, le coefficient d'activité de cet ion dans les conditions de l'expérience ; il est évident que dans ces conditions, un coefficient d'activité constant décale tous les potentiels expérimentaux de la même valeur :

$$E_f = (RT/zF) \cdot \ln f$$

En utilisant les chiffres de KIELLAND, les valeurs de E_f calculées à 25°C sont les suivantes :

Force ionique	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
E_f en mv	-0,3	-0,47	-0,73	-1,0	-1,4	-2,0	-2,9	-3,7

Par extrapolation logarithmique, linéaire des coefficients d'activité de KIELLAND, nous obtenons des valeurs approchées $f = 0,683$ pour une force ionique de 0,5 et de 0,633 pour 1,0. On peut donc prévoir, sous l'influence de la force ionique

un décalage de potentiel de -4,9 pour une force ionique de 0,5 et de -5,9 pour celle de 1,0.

Conclusion : La force ionique n'influence pas les potentiels jusqu'à la valeur de 0,01, puisque les points équivalents sont mesurés expérimentalement à 1 ou 2 mv près, mais pour des valeurs supérieures, il y a lieu d'appliquer des corrections systématiques.

COEFFICIENT D'ACTIVITE et TEMPERATURE.

Il est possible d'évaluer l'influence de la variation de la température sur les coefficients d'activité, tout au moins dans le cas des halogénures, en utilisant les valeurs données par HORNIBROOK et GORDON (372), pour les coefficients d'activité de KCl, en fonction de la température et de la normalité, m ; comme les mobilités des ions Cl^- et K^+ sont très voisines, on peut considérer que $\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{K}^+}$ (γ = coefficient d'activité). En remplaçant m , par la normalité, on établit le tableau suivant :

Normalité solution KCl	Coefficient d'activité Cl^- (et K^+)			
	15°	25°	35°	45°
0,0016	0,9784	0,9782	0,9778	0,9773
0,0064	0,9592	0,9588	0,9580	0,9572
0,0144	0,9421	0,9413	0,9404	0,9393
0,0256	0,9267	0,9257	0,9246	0,9232
0,0400	0,9126	0,9117	0,9102	0,9088
0,0576	0,8998	0,8988	0,8973	0,8956
0,0789	0,8881	0,8871	0,8854	0,8836
0,1024	0,8773	0,8763	0,8746	0,8727

Il s'en suit que les coefficients d'activité de Cl^- , certainement ceux de Br^- , I^- , et vraisemblablement ceux de Ag^+ , sont peu sensibles aux variations de température, et pourront être considérés comme pratiquement stables pour des variations de température de $\pm 5^\circ$, surtout pour de faibles concentrations. On notera que par contre ce tableau montre, à une même température, une plus grande sensibilité aux variations de la normalité.

COEFFICIENT D'ACTIVITE ET SOLVANT.

Les coefficients d'activité ont été donnés ci-dessus pour un solvant qui est H_2O . Si on additionne à H_2O un solvant organique miscible, ces coefficients d'activité donnés pour un solvant purement aqueux ne sont probablement pas valables ; cependant dans le cas de solvants hydro-organiques, un coefficient d'activité n'introduira qu'un décalage systématique des potentiels expérimentaux mesurés.

POTENTIEL DE JONCTION:

Le pont salin, entre la solution en titrage et la solution de la demi-pile de référence, est le plus généralement utilisé pour fermer le circuit du courant électrique, tout en permettant d'isoler chimiquement les deux solutions ; mais le contact de deux solutions différentes développe un potentiel électrique de jonction qui se superpose au potentiel des deux demi-piles.

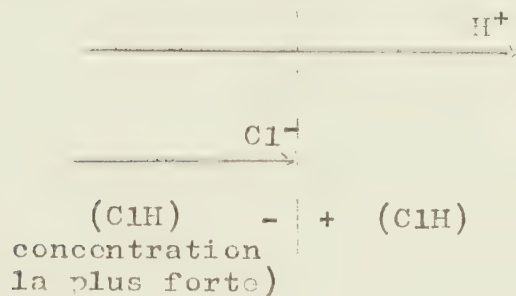
Par la thermodynamique et la chimie-physique, on peut comprendre les phénomènes qui se développent au contact des deux solutions.

A travers cette frontière qui laisse diffuser les ions les uns vers les autres, se développe une structure de transition dans laquelle les ions, du fait de leur mobilité différente occupent des zones plus ou moins étendues ; comme certains de ces ions sont positifs, les autres négatifs, une partie de la zone de jonction pourra avoir une prédominance d'ions positifs, donc de charges positives ; par compensation, l'électro-neutralité de l'ensemble devant être respectée, l'autre partie de la zone de transition sera de charges négatives.

DIFFERENTS TYPES DE JONCTION IONIQUE

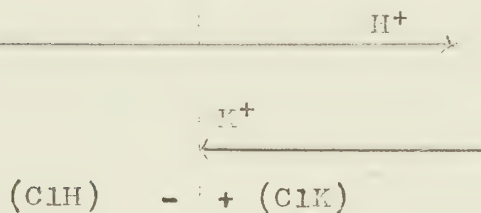
Jonction homoionique

Concentrations différentes.



Jonction hétéroionique

avec un ion commun, mais
concentrations identiques



Jonction hétéroionique

pas d'ion commun et
concentrations différentes.

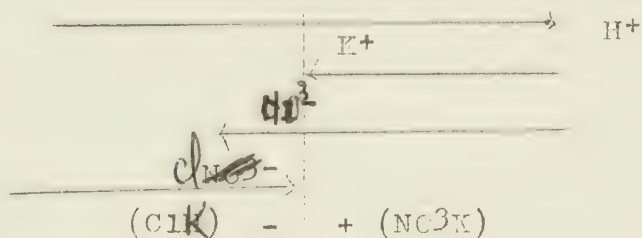


Fig. (7)

THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION
PUBLISHED WEEKLY
CHICAGO, ILL., MAY 1, 1930

CONTENTS

(1930) 1930 (1930)
1930 1930 1930
1930 1930 1930

1930 1930 1930
1930 1930 1930
1930 1930 1930

(1930) 1930 (1930)

1930 1930 1930
1930 1930 1930
1930 1930 1930

1930

1930 1930 1930

1930

Charges positives d'un côté, charges négatives de l'autre, une différence de potentiel supplémentaire est ainsi créée au sein de l'ensemble pile-mesure/pile-référence ; cette différence de potentiel se comporte comme une pile perturbatrice mise en série, dont le potentiel s'ajoute ou se soustrait, au potentiel mesurable. Ce potentiel est positif dans le sens zone positive-zone négative, pour la zone de transition.

La valeur de ce potentiel de jonction est très variable selon la nature des ions en présence, et leur concentration. Ainsi pour une jonction $\text{KCl (0,1)}/\text{KCl (0,01)}$, le potentiel de jonction n'est que de $-1,2 \text{ mv}$; pour la jonction $\text{HCl (0,1)}/\text{HCl (0,01)}$ il est de $+40 \text{ mv}$, selon les valeurs calculées par LINGANE (8) ; par conséquent, ces valeurs peuvent, dans certains cas, être élevées, et la reproductibilité et la stabilité de ces potentiels seront d'autant plus à considérer qu'ils seront plus élevés. Expérimentalement, on a observé pour les solvants hydro-organiques (se reporter à la partie expérimentale), des potentiels de jonction qui peuvent être très importants.

Les jonctions ioniques se différencient entre elles par leur type et par leur structure.

1°) Les différents types de jonction ionique.

Le type de la jonction est défini, lorsque l'on donne la nature des ions en contact, et leur concentration.

1er TYPE. Jonction homo-ionique.

Les ions sont les mêmes de part et d'autre, mais les concentrations sont différentes. L'exemple $\text{HCl (0,1)}/\text{HCl (0,01)}$ a déjà été donné ci-dessus.

Ces potentiels de jonction sont intéressants car ils sont indépendants de la façon dont est réalisée expérimentalement cette jonction ; mais, en pratique, on peut craindre de modifier la concentration de l'ion en titrage, si les ions de cette jonction arrivaient à participer à la précipitation.

2ème TYPE. Jonction hétéro-ionique, à concentrations identiques.

Dans l'exemple $\text{HCl (0,1)}/\text{KCl (0,01)}$, le potentiel mesuré est de $-26,8 \text{ mv}$ à 25°C ; la valeur calculée selon LINGANE (8) est de $-28,3$: la correction théorique est donc assez approchée.

3ème TYPE. Jonction hétéro-ionique, avec des concentrations différentes ; exemple $\text{HCl (0,1)}/\text{NO}_3\text{K(0,05)}$.

MODES DE JONCTION
IONIQUE



B
Jonction par mélange continu



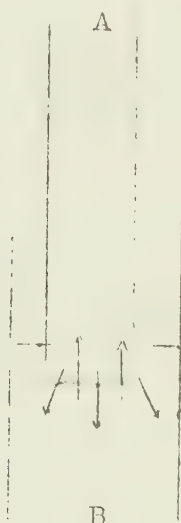
gelée d'agar-agar

B
Jonction par diffusion libre



membrane poreuse

B
Jonction par diffusion contrainte



Jonction dissymétrique

Fig. (8)

2°) Les différentes structures de jonction ionique.

Selon GUGGENHEIM (9), on peut distinguer quatre modes de jonction :

1er MODE. Jonction par mélange continu.

Les concentrations sont supposées varier linéairement lorsque l'on passe d'une solution à l'autre : le calcul du potentiel de jonction est ainsi facilité, et peut être effectué en utilisant l'équation de HENDERSON (11). En pratique, comme le volume de la solution en titrage doit être parfaitement défini, ce mode de jonction est peu utilisable.

2ème MODE. Jonction par diffusion libre.

Les deux solutions sont superposées ; si le contact s'effectue dans un tube cylindrique de diamètre constant, la couche de transition se développe peu à peu dans le sens de la diffusion, et le potentiel de jonction reste constant ; mais il n'y a pas de formule mathématique qui permette d'effectuer le calcul de ces potentiels.

Les ponts réalisés avec des gelées d'agar-agar avec une solution KCl, se rattachent à ce type ; mais la force électromotrice mesurée est légèrement différente de celle qui aurait été relevée en l'absence d'agar-agar. Ces ponts à base d'agar-agar sont cependant faciles à réaliser, et économiques, conditions qui permettent d'utiliser un nouveau pont à chaque titrage, et d'obtenir ainsi des potentiels de jonction reproductibles.

3ème MODE. Jonction par diffusion contrainte.

La jonction se fait à travers une membrane poreuse ; la zone de transition possède ainsi une épaisseur constante ; le calcul du potentiel de jonction est alors possible en utilisant l'équation de PLANCK (10).

Mais il est à craindre, en pratique, que la membrane poreuse ne retienne un peu de la solution à titrer, qui, cédée peu à peu après le point équivalent, perturbe le titrage et fausse les dosages suivants ; cette jonction semble donc devoir être évitée.

4ème MODE. Jonction par diffusion indéterminable.

Dans ce mode de jonction, il n'y a pas de symétrie de la zone de jonction, dans le sens de la diffusion (symétrie géométrique) ; les potentiels que l'on obtient ainsi ne sont pas reproductibles.

Les jonctions utilisées le plus généralement, appartiennent à ce mode, car, pour isoler chimiquement, et au maximum, la solution à titrer, la surface de contact, pont de jonction-solution, est la plus petite possible. On verra, dans la partie expérimentale, qu'une telle jonction permet d'obtenir, en particulier dans le cas de faibles concentrations, des potentiels plus rapidement stables.

Conclusion. Les jonctions symétriques et homo-ioniques, plus particulièrement à travers une gelée d'agar-agar ou une membrane poreuse, doivent donner des potentiels de jonction les plus reproductibles.

Note. Une hypothèse est formulée selon laquelle, dans le cas d'une jonction hétéro-ionique, dont les rapports des concentrations de part et d'autres sont différents de 1, il doit être possible, en utilisant des jonctions successives homo-ioniques et hétéro-ioniques à même concentration, d'effectuer un calcul approché correspondant du potentiel de jonction total par l'addition des différents potentiels de jonction intermédiaires.

QUELQUES EXEMPLES DE POTENTIELS DE JONCTION.

Ci-dessous, quelques valeurs extraites de MILAZZO (12) en mv;

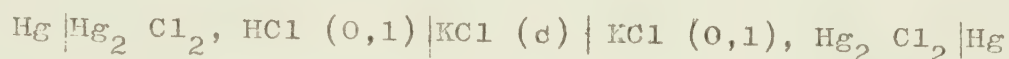
HCl N	/KCl 3,5 N = 16,6	/KCl 0,1 N = 56,2
HCl 0,1N/KCl 3,5 N = 3,1		/KCl 0,1 N = 26,8
HCl 0,01N/KCl 3,5 N = 1,4		/KCl 0,1 N = 9,3
SO ₄ H ₂ N/KCl 3,5 N = 14		/KCl 0,1 N = 53
SO ₄ H ₂ 0,1N/KCl 3,5 N = 4		/KCl 0,1 N = 25
NaCl N/KCl 3,5 N = -1,9		/KCl 0,1 N = -8,9
NaCl 0,1N/KCl 3,5 N = -0,2		/KCl 0,1 N = -11,2
KCl N/KCl 3,5 N = 0,2		/KCl 0,1 N = 6,4
KCl 0,1N/KCl 3,5 N = 0,6		/KCl 0,1 N = 0,4
KCl 0,01N/KCl 3,5 N = 1,0		/KCl 0,1 N = 2,2

Les potentiels de jonction les plus faibles sont généralement obtenus lorsque l'une des solutions est KCl 3,5 N, valeur qui est proche de 4,2 M, et qui est celle de la saturation des solutions de KCl à 25°C. Cependant, même à ces concentrations de KCl, le potentiel de jonction n'est pas négligeable, si l'une des solutions est une solution acide concentrée, l'ion H⁺, étant en effet très mobile.

APPLICATION A LA REALISATION DE PONTS SALINS.

Si on interpose, entre les deux solutions, une solution concentrée d'un sel qui s'ionise en deux ions de même mobilité, par exemple ClK et NO_3K ou NO_3NH_4 , ces deux derniers sels étant utilisés en argentopotentiométrie, on minimisera le potentiel de jonction, et cela, d'autant plus qu'à chaque extrémité du pont salin, les deux potentiels de jonction seront généralement de signe contraire.

Dans l'exemple donné par LINGANE (8), pour la cellule suivante, dont les deux potentiels d'électrode sont sensiblement identiques :



les potentiels de jonction, selon la concentration en KCl sont les suivants :

c molaire	: 0,1	0,2	0,5	1,0	2,5	3,5	4,2	(saturé)
E en mv	: 26,8	20,0	12,6	8,4	3,4	1,1	1 mv par	extrapolation.

Ainsi, avec une jonction KCl saturée, le potentiel de jonction est négligeable ; cette affirmation est certainement valable pour NO_3K ou NO_3NH_4 .

POTENTIELS DE JONCTION AVEC UNE SOLUTION A SOLVANT HYDRO-ORGANIQUE.

Ces potentiels de jonction ne sont pas connus avec précision, mais on peut admettre, comme hypothèse valable, que les ponts salins à concentration élevée de NO_3K , NO_3NH_4 ou KCl , donnent des potentiels de jonction stables et minimes.

Une étude expérimentale des potentiels à la frontière des jonctions liquides entre solutions aqueuses et non aqueuses, a été cependant faite par PUTANOV (302), en donnant des informations sur la stabilité des potentiels de jonction et leur influence sur la position et la forme des courbes potentiométriques.

CONCLUSION GENERALE

=====

La thermodynamique montre que les titrages doivent être effectués à ~~la~~ température et à pression atmosphérique constantes, de plus composition chimique et volume de la solution, doivent être aussi stables que possible.

Les potentiels électriques seront mesurés avec un potentiomètre, à résistance aussi élevée que possible, afin que la mesure de potentiel par l'électrode ne modifie pas l'énergie libre de la solution, les conditions de réversibilité thermodynamiques étant respectées.

La thermodynamique permet de relier les concentrations en ions argent de la solution, et le potentiel électrique de l'électrode d'argent qui est immergée dans cette solution, par l'équation fondamentale de la potentiométrie :

$$E = E^{\circ} + (RT/2,302592 \text{ z.F.}).\log a$$

Cette expression montre que $E - E^{\circ}$, varie de la même valeur chaque fois que la concentration des ions argent varie d'une puissance de 10.

Cette expression révèle encore que $E - E^{\circ}$, est accru de 50 % lorsque la température passe de 0°C à 100°C, et que par conséquent, la sensibilité de l'électrode d'argent à une variation minime des concentrations d'une solution d'ions argent, est, en l'absence d'ions halogénures, plus élevée à 100° qu'à 0°.

L'électrode d'argent, qui est supposée maintenir constante une concentration hypothétique de molécules d'argent dans la solution, reçoit ou fournit ces électrons qui sont nécessaires au maintien de l'équilibre $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$.

Il a été montré que ce transfert d'électrons nécessite, pour se produire, la création d'un circuit électrique, par combinaison de la demi-pile de mesure avec une demi-pile électrique de référence, les deux électrodes étant reliées par une résistance, à travers un potentiomètre; les deux solutions sont généralement mises en contact par l'intermédiaire d'un pont salin.

La demi-pile de référence est, théoriquement, une demi-pile à hydrogène, dont le potentiel est choisi comme potentiel 0, à toutes les températures ; la demi-pile de référence que l'on utilise en pratique, est une demi-pile saturée au calomel.

Lorsque l'on veut comparer les potentiels, qui ont été mesurés à des températures différentes, on peut les ramener, par le calcul, aux valeurs qui auraient été les leurs, à 25°C ; dans ce calcul, il faut tenir compte des variations de potentiels de l'électrode au calomel (de la demi-pile de référence), relativement au potentiel d'une électrode au calomel maintenue à 25°C, et éventuellement, de celle-ci, par rapport à l'électrode à hydrogène à température variable, comparée elle-même à une électrode à hydrogène de température 25°C.

Le dosage des iodures est, à concentration égale, plus sensible que celui des bromures, et, de même pour les bromures relativement aux chlorures, étant donné que les solubilités croissantes vont des iodures d'argent aux bromures d'argent, puis aux chlorures d'argent.

Contrairement au cas des ions Ag^+ seuls, en présence d'un halogénure d'argent, et du fait des produits de solubilité, les mesures seront d'autant plus sensibles, pour un même halogénure, que la température de la solution en titrage sera plus basse.

Le tableau de correspondance des potentiels équivalents et des produits de solubilité a été donné à +20°C.

Les différentes valeurs des potentiels équivalents ont été calculées de 0° à 100°C, en se basant sur les valeurs des produits de solubilité les plus habituelles.

Les différences observées entre potentiels expérimentaux et potentiels équivalents théoriques, peuvent être comparées lorsqu'elles ont été obtenues à des températures différentes en utilisant la formule : $\Delta E_1 / \Delta E_2 = T_1 / T_2$.

KIELLAND a calculé les coefficients d'activité, pour chaque ion ; ces chiffres permettent de calculer, notamment, le décalage que l'on observe dans les mesures de potentiel, sous l'influence d'une force ionique élevée.

Le potentiel de jonction de deux solutions, peut être rendu négligeable, en utilisant un pont salin contenant, en concentration élevée, un sel, dont les ions positifs et négatifs ont même mobilité ; les ponts d'agar-agar en solution saturée de NO_3NH_4 ou de NO_3K , sont une bonne approche de ce problème en argentopotentiométrie.

COMPLEMENT.

Les valeurs du potentiel de l'électrode de référence au calomel, ainsi que celles du produit $2,3025 \text{ RT/zF}$, sont données de 0° à 100°C , dans l'un des deux tableaux suivants ; le troisième tableau est celui du potentiel de l'électrode d'argent, relativement à une demi-pile de référence au calomel, en fonction des concentrations en ions Ag^+ de la solution.

1°) Potentiel de l'électrode au calomel, relativement à l'électrode normale à hydrogène.

Température	Potentiel (en mv)
0°C	+258,4
5	+255,6
10	+252,8
15	+250,8
20	+247,6
25	+244,4
30	+241,7
35	+239,1
40	+236,1
45	+233,3
50	+230,3
55	+227,7
60	+224,9
65	+222,2
70	+219,4
75	+216,6
80	+213,8
85	+211,0
90	+208,2
95	+205,4
100	+202,7

2°) Valeurs de $2,30259 \text{ RT/zF}$ de 0 à 100°C
(d'après DUMOND et COHEN -7-).

Température	Valeurs
0°C	0,054196
5	0,055188
10	0,056180
15	0,057172
20	0,058164
25	0,059156
30	0,060148
35	0,061140
40	0,062132
45	0,063124
50	0,064116
55	0,065108
60	0,066100
65	0,067092
70	0,068084
75	0,069076
80	0,070068
85	0,071060
90	0,072052
95	0,073044
100	0,074036

3°) Potentiels théoriques des solutions de concentration connue en NO_3Ag .

$ \text{Ag}^+ $	en mv/Ca- lomel 25°C	$ \text{Ag}^+ $	en mv/Ca- lomel 25°C
$1 \cdot 10^{-15}$	-320,8 mv	$4 \cdot 10^{-6}$	+236,5 mv
$1 \cdot 10^{-14}$	-261,7 mv	$5 \cdot 10^{-6}$	+242,2 mv
$1 \cdot 10^{-13}$	-202,6 mv	$6 \cdot 10^{-6}$	+246,9 mv
$1 \cdot 10^{-12}$	-143,5 mv	$7 \cdot 10^{-6}$	+250,9 mv
$1 \cdot 10^{-11}$	- 84,4 mv	$8 \cdot 10^{-6}$	+254,3 mv
$1 \cdot 10^{-10}$	- 25,3 mv	$9 \cdot 10^{-6}$	+257,3 mv
$1 \cdot 10^{-9}$	+ 23,8 mv	$1 \cdot 10^{-5}$	+260 mv
$1 \cdot 10^{-8}$	+ 83 mv	$2 \cdot 10^{-5}$	+277,8 mv
$5 \cdot 10^{-8}$	+124 mv	$3 \cdot 10^{-5}$	+288,1 mv
$1 \cdot 10^{-7}$	+142 mv	$4 \cdot 10^{-5}$	+295,5 mv
$2 \cdot 10^{-7}$	+159,8 mv	$5 \cdot 10^{-5}$	+301,2 mv
$3 \cdot 10^{-7}$	+170,1 mv	$6 \cdot 10^{-5}$	+305,9 mv
$4 \cdot 10^{-7}$	+177,5 mv	$7 \cdot 10^{-5}$	+309,9 mv
$5 \cdot 10^{-7}$	+183,5 mv	$8 \cdot 10^{-5}$	+313,3 mv
$6 \cdot 10^{-7}$	+187,9 mv	$9 \cdot 10^{-5}$	+316,3 mv
$7 \cdot 10^{-7}$	+191,2 mv	$1 \cdot 10^{-5}$	+319 mv
$8 \cdot 10^{-7}$	+195,6 mv	$5 \cdot 10^{-5}$	+360 mv
$9 \cdot 10^{-7}$	+198,5 mv	$1 \cdot 10^{-5}$	+419 mv
$1 \cdot 10^{-6}$	+201 mv	$1 \cdot 10^{-5}$	+478 mv
$2 \cdot 10^{-6}$	+213,8 mv	$1 \cdot 10^{-5}$	+537 mv
$3 \cdot 10^{-6}$	+225,1 mv	$1 \cdot 10^{-4}$	+606 mv

III°) C O U R B E S T H E O R I Q U E S
D E
P R E C I P I T A T I O N
=====

La précipitation d'un ou de plusieurs ions halogénures, par l'ion argent, peut être imaginée comme étant réalisée théoriquement, en se basant sur les équations de précipitation reliant les concentrations surnageantes des ions Ag^+ , aux quantités d'ions argent ajoutés, en fonction d'une quantité initiale déterminée d'ions halogénures.

Ces courbes permettront par la suite, lors de l'étude expérimentale, des observations intéressantes par comparaison avec les courbes expérimentales obtenues dans ces mêmes conditions.

L'étude théorique sera faite d'abord dans le cas d'un seul ion halogénure ; après l'établissement des équations théoriques de précipitation, on montrera l'influence de la dilution sur les courbes de précipitation par trois exemples graphique, d'effet de dilution pour des valeurs croissantes, et en donnant une formule équivalente à celle de ZINTL et BETZ. On étudiera également l'amplitude de l'erreur introduite dans les dosages par l'effet de dilution selon les techniques choisies.

Les calculs de LANGE et SCHWARTZ ~~montr~~ent comment, pour une même prise d'essai d'ions X^- à doser, la courbe de précipitation dépend du volume de solution en titrage et de la solubilité du précipité XAg formé.

L'étude théorique sera ensuite faite dans le cas du dosage de deux halogénures, et après avoir établi les équations théoriques, on insistera sur la nécessité de fixer entre des limites précises, les concentrations de l'halogénure dont le sel d'argent est le plus soluble. On pourrait généraliser facilement les résultats obtenus pour deux halogénures au cas des trois halogénures initialement présents.

En complément, des conseils seront donnés pour le tracé et le calcul des courbes théoriques, ainsi que quelques exemples. Une application de l'équation générale de la précipitation au calcul des produits de solubilité, sera faite dans les différents cas expérimentaux possibles, soit à l'aide de l'équation de HAHN et KLOCKMANN, soit par des formules originales, chacune d'elle étant illustrée par un exemple ; l'intérêt relatif de ces différentes formules sera ensuite examiné.

E

mv

Courbe Théorique

Dosage $\text{Cl}^- \cdot 10^{-4} \text{ N}$
par Ag^+



Première
partie

Deuxième
partie

Point équivalent
Troisième partie

quatrième
partie

$\text{Ag}^+ 10^{-4} \text{ N}$

Fig. (9)

COURBES THEORIQUES : UN SEUL HALOGENURE. =====

Bien que la courbe de précipitation soit une courbe continue, plusieurs équations, vérifiées successivement, sont nécessaires pour décrire toute la précipitation.

Les équations de précipitation de A^- seront calculées en tenant compte de la quantité initiale d'halogénure dans le volume initial, V_0 , de la solution à titrer, et en fonction des quantités d'ions B^+ ajoutés, la concentration de la solution titrante étant également prise en considération. Le calcul fera intervenir, en outre la valeur du produit de solubilité de l'halogénure d'argent, AB , ainsi que les quantités de cet halogénure, AB , restées à l'état dissous dans la solution.

Dans la courbe de précipitation, on peut distinguer quatre parties : fig. (9).

1°) Avant le point de précipitation, le ^{produit de} produit de solubilité n'étant pas encore vérifié : cette courbe est décrite par une première équation.

2°) Du ^{point de vérification du} produit de solubilité au point équivalent. : courbe décrite par une deuxième équation.

3°) Le point équivalent et ses environs immédiats.

4°) Après le point équivalent, avec une troisième équation.

On montrera que l'on peut généraliser ces courbes, aux mesures argentopotentiométriques, en remplaçant la valeur des concentrations des ions argent surnageants et non précipités, par la valeur du potentiel de l'électrode d'argent immergée dans cette solution.

Inversement, on peut appliquer les formules à la précipitation de l'ion argent, par un ion halogénure, dosage inverse.

On montrera que toutes les courbes de précipitation appartiennent, pour un halogénure déterminé, à une même courbe théorique, infinie, de part et d'autre du point équivalent.

A partir de l'équation théorique, seront tracées des courbes de titrage, et l'on supposera, successivement, que le volume initial de la solution aura varié, sous l'action de l'addition de la solution titrante, de 1 %, 10 % et 100 %.

Montage schématique
correspondant au dosage théorique

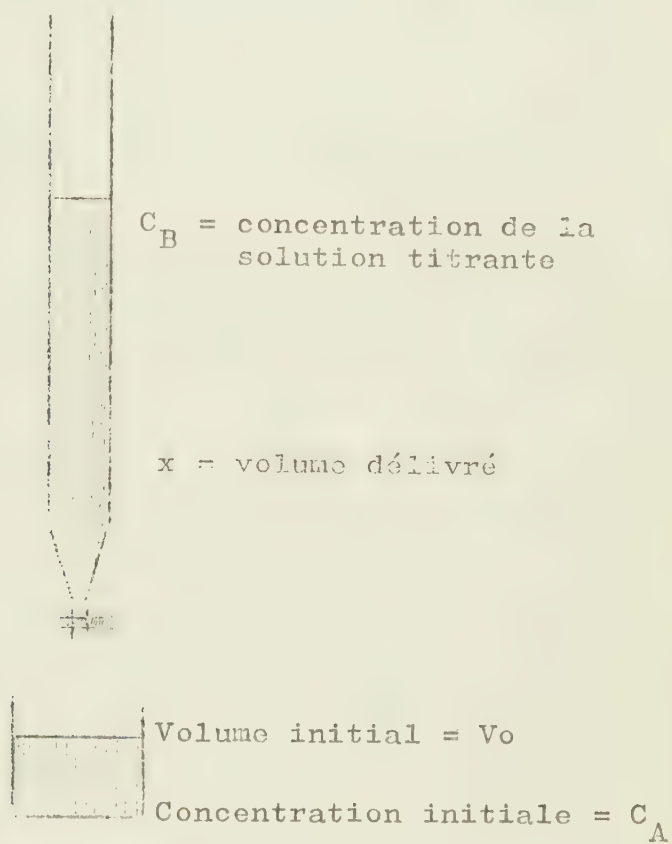


Fig. (12)

EQUATIONS ET COURBES DE PRECIPITATION DANS LE CAS GENERAL.

Données initiales.

L'ion à titrer, A^- , est à la concentration ionique initiale C_A , et sous un volume initial V_0 (voir fig. 12) : la quantité d'ions A^- , qui est à titrer, est donc $V_0 C_A$.

L'ion titrant B^+ est à la concentration ionique C_B , et le volume total délivré est x : la quantité totale d'ions titrants délivrée, est donc $x C_B$.

A^- et B^+ quelconques, représentent seulement des ions monovalents et de charge contraire, qui se combinent en donnant les molécules $A B$, qui précipitent.

La quantité $V_0 C_A$, quantité initiale de A^- , représente également, en chaque point du dosage, la quantité totale de A^- qui est présente dans le vase de titrage, soit à l'état d'ions A^- , de molécules $A B$ dissoutes et précipitées, contenue dans un volume $(V_0 + x)$, qui se traduit par l'égalité suivante :

$$V_0 C_A = (V_0 + x) |AB| + (V_0 + x) |A^-| + AB \downarrow \quad (45)$$

le signe $\downarrow$ étant utilisé pour spécifier que ces molécules sont précipitées, le signe $|$ que ces molécules ou ces ions sont à l'état dissous.

La quantité $x C_B$, représente la quantité totale de B^+ qui a été ajoutée dans le vase de titrage, le volume de la solution titrante utilisé au total étant x ; cette même quantité $x C_B$ représente également la totalité de B^+ présent dans la solution, et que l'on trouve à l'état d'ions, de molécules AB dissoutes et précipitées, $AB \downarrow$, ce qui se traduit par l'égalité suivante :

$$x C_B = (V_0 + x) |AB| + (V_0 + x) |B^+| + AB \downarrow \quad (46)$$

AB se dissocie en ions A^- et B^+ , de manière réversible, selon l'équation :



avec comme constante de dissociation K_{AB} définie par l'équation :

$$\frac{|A^-| \cdot |B^+|}{|AB|} = K_{AB} \quad (48)$$

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

1940-1941

Lorsque AB atteint la valeur de saturation, il y a précipitation, $|AB|$ devient constant, et l'on peut écrire :

$$|A^-| \cdot |B^+| = K_{AB} |AB| = P_{AB} = \text{produit de solubilité} \quad (49)$$

Première partie de la courbe : $|AB|$ n'est pas à saturation.

Pour établir une relation entre x et B , on dispose des quatre inconnues suivantes : $|A^-|$, $|B^+|$, $|AB|$ et x . Les équations 49, 45 et 46 vont être utilisées pour relier ces quatre inconnues.

En soustrayant 46 à 45, on obtient :

$$V_0 C_A - x C_B = (V_0 + x) |A^-| - (V_0 + x) |B^+| \quad (50)$$

49 peut s'écrire :

$$|A^-| = \frac{K_{AB} |AB|}{|B^+|} \quad (51) \text{ d'où pour (50)}$$

la nouvelle expression :

$$V_0 C_A - x C_B = (V_0 + x) \frac{K_{AB} |AB|}{|B^+|} - (V_0 + x) |B^+| \quad (52)$$

Quand AB commence à précipiter, $|B^+| = |B_1^+|$, B_1^+ défini par l'équation $|A_1^-| \cdot |B_1^+| = |AB| \cdot K_{AB} = P_{AB}$;

on peut donc écrire :

$$K_{AB} |AB| = \frac{P_{AB}}{\frac{|B_1^+|}{|B^+|}} = P_{AB} \frac{|B^+|}{|B_1^+|}$$

Remarquons que $|AB|$ est négligeable devant $|A^-|$, qui est à dose pondérale, et pratiquement constant : $|AB|$ est une quantité tellement petite (se reporter à l'étude de la précipitation), qu'elle peut être en effet négligée.

Donc d'après

$$|A^-| \cdot |B^+| = K \cdot |AB|$$

$|AB|$ est proportionnel à B^+ , d'où :

$$V_0 C_A - x C_B = (V_0 + x) \frac{P_{AB}}{|B_1^+|} - (V_0 + x) |B^+| \quad \text{ou}$$

$$(V_0 + x) |B^+| = (V_0 + x) \frac{P_{AB}}{|B_1^+|} - (V_0 C_A - x C_B)$$

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

c'est-à-dire que :

$$[B^+] = \frac{P_{AB}}{[B_1]} - \frac{V_0 C_A - x C_B}{V_0 + x}$$

qui est une équation du premier degré, en supposant x négligeable devant V_0 : dans ces conditions l'équation précédente devient :

$$[B^+] = \frac{x C_B}{V_0} - \frac{V_0 C_A}{V_0} + \frac{P_{AB}}{[B_1]} \quad (53)$$

$[B^+]$ augmente donc proportionnellement à $x C_B$. L'équation n'est valable que si $[B^+] \ll [B_1]$.

Deuxième partie de la courbe : l'halogénure d'argent précipite, mais l'ion titré reste en excès.

La solution est saturée en molécules AB dissoutes, AB devenant dès lors constant dans toutes les équations suivantes.

De l'équation

$$[A^-] \cdot [B^+] = P_{AB} \quad (49)$$

on en déduit :

$$[B^+] = \frac{P_{AB}}{[A^-]} \quad (54)$$

La quantité totale de A^- présente dans la solution est :

$$V_0 C_A = (V_0 + x) [A^-] + (V_0 + x) [AB] + AB \downarrow \quad (45)$$

d'où

$$[A^-] (V_0 + x) = V_0 C_A - (V_0 + x) [AB] - AB \downarrow \quad (55)$$

$AB \downarrow$ peut être déterminé à partir de B^+ ajouté à la solution, et dont on soustrait les quantités de B^+ qui restent non précipitées dans la solution :

$$AB \downarrow = x C_B - (V_0 + x) [B^+] - (V_0 + x) [AB] \quad (56)$$

et en portant cette valeur dans l'équation précédente (55):

$$[A^-] (V_0 + x) = V_0 C_A - (V_0 + x) [AB] - x C_B + (V_0 + x) [B^+] + (V_0 - x) [AB] \quad (57)$$

$$= V_0 C_A - x C_B + (V_0 + x) [B^+] \quad (58)$$

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} x^n$$

where a_n are the coefficients of the power series. It is shown that the function $f(x)$ is analytic in the whole plane and that it satisfies the differential equation

$$f'(x) = f(x) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} x^n$$

It is also shown that the function $f(x)$ is bounded in the whole plane and that it has no zeros.

2. The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n}{n!} x^n$$

where b_n are the coefficients of the power series. It is shown that the function $g(x)$ is analytic in the whole plane and that it satisfies the differential equation

$$g'(x) = g(x) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n}{n!} x^n$$

It is also shown that the function $g(x)$ is bounded in the whole plane and that it has no zeros.

3. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $h(x)$ defined by the equation

$$h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{n!} x^n$$

where c_n are the coefficients of the power series. It is shown that the function $h(x)$ is analytic in the whole plane and that it satisfies the differential equation

$$h'(x) = h(x) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{n!} x^n$$

It is also shown that the function $h(x)$ is bounded in the whole plane and that it has no zeros.

ou

$$|A^+| = \frac{V_0 C_A - x C_B + (V_0 - x) |B^+|}{V_0 + x} \quad (59)$$

et comme

$$|B^+| = \frac{P_{AB}}{|A^+|}$$

$$|B^+| = \frac{P_{AB} (V_0 + x)}{V_0 C_A - x C_B + (V_0 + x) |B^+|} \quad (60)$$

ou

$$(V_0 + x) |B^+|^2 + (V_0 C_A - x C_B) |B^+| - P_{AB} (V_0 + x) = 0 \quad (61)$$

ou

$$|B^+|^2 + \frac{V_0 C_A - x C_B}{V_0 + x} |B^+| - P_{AB} = 0 \quad (62)$$

Équation du deuxième degré en B^+ .

Etude mathématique de cette équation (62).

Cette équation a toujours deux racines car Δ est toujours positif ; ces racines sont les suivantes :

$$|B^+| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) \pm \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 + 4 P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)} \quad (63)$$

$|B^+|$ est nécessairement une quantité positive, puisque $|B^+|$ est une quantité physiquement dosable ; des deux racines, nous n'adopterons évidemment, que celle qui est positive. ($x'x'' = -P$)

Cette racine est la suivante :

$$|B^+| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 + 4 P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)} \quad (64)$$

$|B^+|$

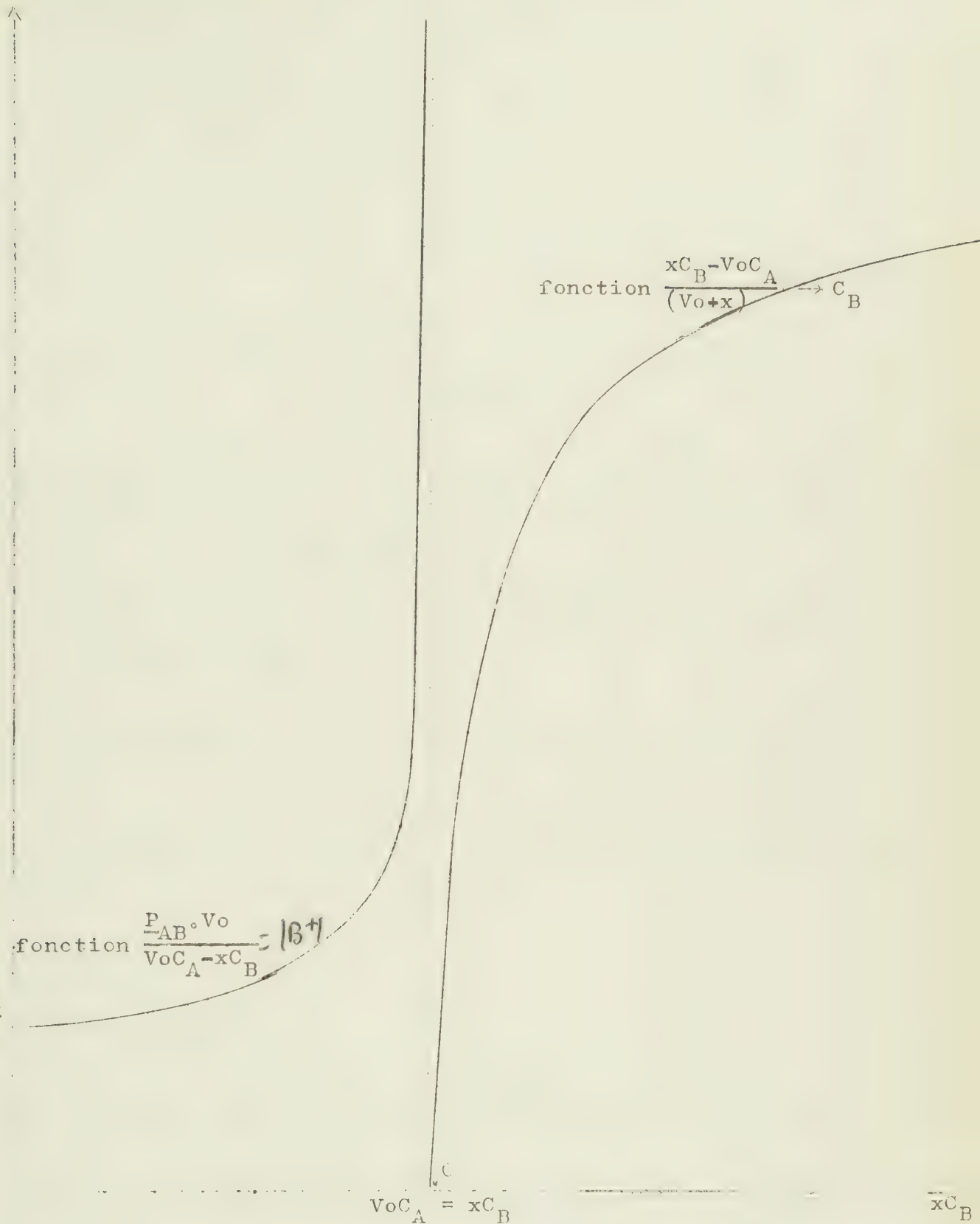


Fig. (10)



La façon dont varie $|B^+|$, peut être déduite de l'équation précédente (64) ; pour cela, nous écrirons l'équation de la manière suivante :

$$|B^+| = \frac{(V_0 C_A - x C_B) + \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 \left(1 + \frac{4 P_{AB} (V_0 + x)^2}{(V_0 C_A - x C_B)^2}\right)}}{2 (V_0 + x)} \quad (65)$$

ou

$$|B^+| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + (V_0 C_A - x C_B) \sqrt{1 + \frac{4 P_{AB} (V_0 + x)^2}{(V_0 C_A - x C_B)^2}}}{2 (V_0 + x)} \quad (66)$$

Comme nous considérons une partie de la courbe, qui est en dehors de la zone du point équivalent, $V_0 C_A - x C_B$, n'est pas une petite quantité, et par conséquent, nous pouvons considérer que c'est $\frac{4 P_{AB} (V_0 + x)^2}{(V_0 C_A - x C_B)^2} = \varepsilon$ qui est une quantité très

petite, P_{AB} étant de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-16} ; par conséquent, on peut considérer comme valable l'approximation suivante :

$$\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

et par conséquent, très sensiblement, on peut écrire (66), sous la forme :

$$|B^+| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + (V_0 C_A - x C_B) \left\{ 1 + \frac{2 P_{AB} (V_0 + x)^2}{(V_0 C_A - x C_B)^2} \right\}}{2 (V_0 + x)} \quad (67)$$

ou

$$|B^+| = \frac{P_{AB} (V_0 + x)}{(V_0 C_A - x C_B)} \quad (68)$$

qui est une fonction homographique, du type $y = \frac{a}{b-x}$, pour laquelle il y a lieu de se reporter à la fig. 10.

D'après l'équation précédente, on voit que $|B^+|$ augmente d'abord très lentement avec x , $x C_B$ restant très petit devant $V_0 C_A$, puis de plus en plus vite, en tendant vers une valeur infinie.

1. The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is essential for the proper management of the company's finances and for ensuring that all parties involved are kept informed of the current status of the accounts.

2. The second part of the paper deals with the various methods used to collect and analyze data. It describes the different types of data that can be collected and the various techniques that can be used to analyze this data. It also discusses the importance of ensuring that the data is accurate and reliable.

3. The third part of the paper discusses the various methods used to collect and analyze data. It describes the different types of data that can be collected and the various techniques that can be used to analyze this data. It also discusses the importance of ensuring that the data is accurate and reliable.

4. The fourth part of the paper discusses the various methods used to collect and analyze data. It describes the different types of data that can be collected and the various techniques that can be used to analyze this data. It also discusses the importance of ensuring that the data is accurate and reliable.

5. The fifth part of the paper discusses the various methods used to collect and analyze data. It describes the different types of data that can be collected and the various techniques that can be used to analyze this data. It also discusses the importance of ensuring that the data is accurate and reliable.

6. The sixth part of the paper discusses the various methods used to collect and analyze data. It describes the different types of data that can be collected and the various techniques that can be used to analyze this data. It also discusses the importance of ensuring that the data is accurate and reliable.

Troisième partie de la courbe : les environs du point équivalent.

L'approximation $\frac{4P_{AB} (V_0 + x)^2}{(V_0 C_A - x C_B)^2}$ n'est plus valable. Le point équivalent est défini par l'égalité $x C_B = V_0 C_A$, et la fonction sera étudiée dans les environs immédiats de ce point équivalent, c'est-à-dire dans l'intervalle $\frac{V_0 C_A}{C_B} \pm \alpha = dx$, α étant une quantité très petite.

1°) Etude de la fonction avant le point équivalent.

$$\text{On a donc } \frac{V_0 C_A}{C_B} - \alpha = dx$$

l'équation

$$|B^\dagger| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 + 4P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)} \quad (68)$$

peut se mettre sous la forme

$$|B^\dagger| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B)}{2 (V_0 + x)} + \sqrt{\left\{ \frac{V_0 C_A - x C_B}{2 (V_0 + x)} \right\}^2 + P_{AB}} \quad (69)$$

D'après cette équation, on peut déjà noter qu'aux approches du point équivalent, $|B^\dagger|$ n'augmente pas indéfiniment, mais tend vers $\sqrt{P_{AB}}$, et cela d'autant plus vite que le point équivalent est plus proche.

2°) Etude de la fonction après le point équivalent.

Donc avec

$$\frac{V_0 C_A}{C_B} + \alpha = dx$$

l'équation qui est valable après le point équivalent est cette fois l'équation (70), qui s'écrit encore :

$$|B^\dagger| = \frac{(V_0 C_A - x C_B) - \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 - 4P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)} \quad (71)$$

peut se mettre sous la forme :

Note : l'équation (70) est donnée page 75

The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$
 for $x \in \mathbb{R}$. It is shown that $f(x)$ is an odd function and that it is strictly increasing on $\mathbb{R}$. Moreover, it is proved that $f(x)$ is concave down on $\mathbb{R}$.

In the second part of the paper, we consider the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$
 for $x \in \mathbb{R}$. It is shown that $g(x)$ is an odd function and that it is strictly increasing on $\mathbb{R}$. Moreover, it is proved that $g(x)$ is concave down on $\mathbb{R}$.

The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $h(x)$ defined by the equation

$$h(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$
 for $x \in \mathbb{R}$. It is shown that $h(x)$ is an odd function and that it is strictly increasing on $\mathbb{R}$. Moreover, it is proved that $h(x)$ is concave down on $\mathbb{R}$.

In the fourth part of the paper, we consider the function $k(x)$ defined by the equation

$$k(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$
 for $x \in \mathbb{R}$. It is shown that $k(x)$ is an odd function and that it is strictly increasing on $\mathbb{R}$. Moreover, it is proved that $k(x)$ is concave down on $\mathbb{R}$.

$$|B^+| = \frac{(xC_B - V_0 C_A)}{2(V_0 + x)} + \sqrt{\left\{ \frac{(xC_B - V_0 C_A)}{2(V_0 + x)} \right\}^2 + P_{AB}} \quad (72)$$

D'après cette équation, $|B^+|$ s'éloigne de moins en moins vite de la valeur $\sqrt{P_{AB}}$, comme x va croissant, et la courbe après le point équivalent est symétrique, par rapport au point équivalent, de celle donnée par l'équation (69), et croît de moins en moins rapidement.

Quatrième partie de la courbe : l'ion titrant est en excès.

Ceci se traduit par :

$$xC_B > V_0 C_A$$

En calculant comme précédemment (dans le cas où l'ion titré était en excès), on établirait l'équation :

$$-|B^+|^2 + \frac{(xC_B - V_0 C_A)}{(V_0 + x)} |B^+| + P_{AB} = 0 \quad (62)$$

Les deux racines de cette équation sont données par la relation suivante :

$$|B^+| = \frac{-(xC_B - V_0 C_A) \pm \sqrt{(xC_B - V_0 C_A)^2 + 4P_{AB}(V_0 + x)}}{-2(V_0 + x)} \quad (63)$$

mais une seule de ces deux racines est positive, et celle-ci est la seule valable ; elle est donnée par la relation :

$$|B^+| = \frac{-(xC_B - V_0 C_A) + \sqrt{(xC_B - V_0 C_A)^2 + 4P_{AB}(V_0 + x)^2}}{-2(V_0 + x)} \quad (70)$$

$$\frac{1}{x^2} = x^{-2}$$

$$\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3}$$

$$= -\frac{2}{x^3}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{x^2} = -\frac{2}{x^3}$$

$$\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{x^2} = -\frac{2}{x^3}$$

$$\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{x^2} = -\frac{2}{x^3}$$

$$\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3}$$

ou

$$B^{\dagger} = \frac{(xC_B - V_0 C_A) + \sqrt{(xC_B - V_0 C_A)^2 - 4P_{AB}(V_0 + x)^2}}{2(V_0 + x)} \quad (71)$$

Comme $\frac{4P_{AB}(V_0 + x)^2}{(xC_B - V_0 C_A)^2}$ est très petit, on peut simplifier l'équation, le calcul approché, devenant ainsi parfaitement valable ; pour cela nous écrivons l'équation précédente sous la forme :

$$B^{\dagger} = \frac{(xC_B - V_0 C_A) + (xC_B - V_0 C_A) \left[1 + \left\{ \frac{2P_{AB}(V_0 + x)^2}{(xC_B - V_0 C_A)^2} \right\} \right]}{2(V_0 + x)} \quad (73)$$

qui peut s'écrire :

$$B^{\dagger} = \frac{(xC_B - V_0 C_A)^2 + P_{AB}(V_0 + x)^2}{(V_0 + x)(xC_B - V_0 C_A)} \quad (74)$$

comme $P_{AB}(V_0 + x)^2$ est une quantité qui est très petite, $B^{\dagger}$ varie donc, comme :

$$\frac{xC_B - V_0 C_A}{V_0 + x} = B^{\dagger} \quad (75)$$

c'est-à-dire, tend vers la valeur $\frac{C_B}{C_A} \cdot V_0$ devenant peu à peu négligeable devant xC_B , et V_0 devant x .

NOTE : Remarquons que la racine qui a été retenue dans ce cas est celle qui avait été exclue, pour la partie de la courbe en excès d'ions titrés.

The first part of the proof is to show that the function $f(x)$ is continuous at $x = a$. Let $\epsilon > 0$ be given. We need to find $\delta > 0$ such that if $|x - a| < \delta$, then $|f(x) - f(a)| < \epsilon$.

Since $f(x)$ is continuous at $x = a$, we have $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = f(a)$. This means that for any $\epsilon > 0$, there exists a $\delta > 0$ such that if $|x - a| < \delta$, then $|f(x) - f(a)| < \epsilon$.

$$\frac{1}{\sqrt{x^2 + 1}} = \frac{1}{\sqrt{a^2 + 1}} + \frac{1}{2\sqrt{a^2 + 1}} (x - a) + \frac{1}{4\sqrt{a^2 + 1}} (x - a)^2 + \dots$$

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x) - f(a)}{x - a} = \frac{f'(a)}{1} = f'(a)$$

The second part of the proof is to show that the function $f(x)$ is differentiable at $x = a$. Let $\epsilon > 0$ be given. We need to find $\delta > 0$ such that if $|x - a| < \delta$, then $|\frac{f(x) - f(a)}{x - a} - f'(a)| < \epsilon$.

Since $f(x)$ is differentiable at $x = a$, we have $\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x) - f(a)}{x - a} = f'(a)$. This means that for any $\epsilon > 0$, there exists a $\delta > 0$ such that if $|x - a| < \delta$, then $|\frac{f(x) - f(a)}{x - a} - f'(a)| < \epsilon$.

Courbe Théorique
 $\text{Ag}^+ = 10^{-4}$ par Cl^-

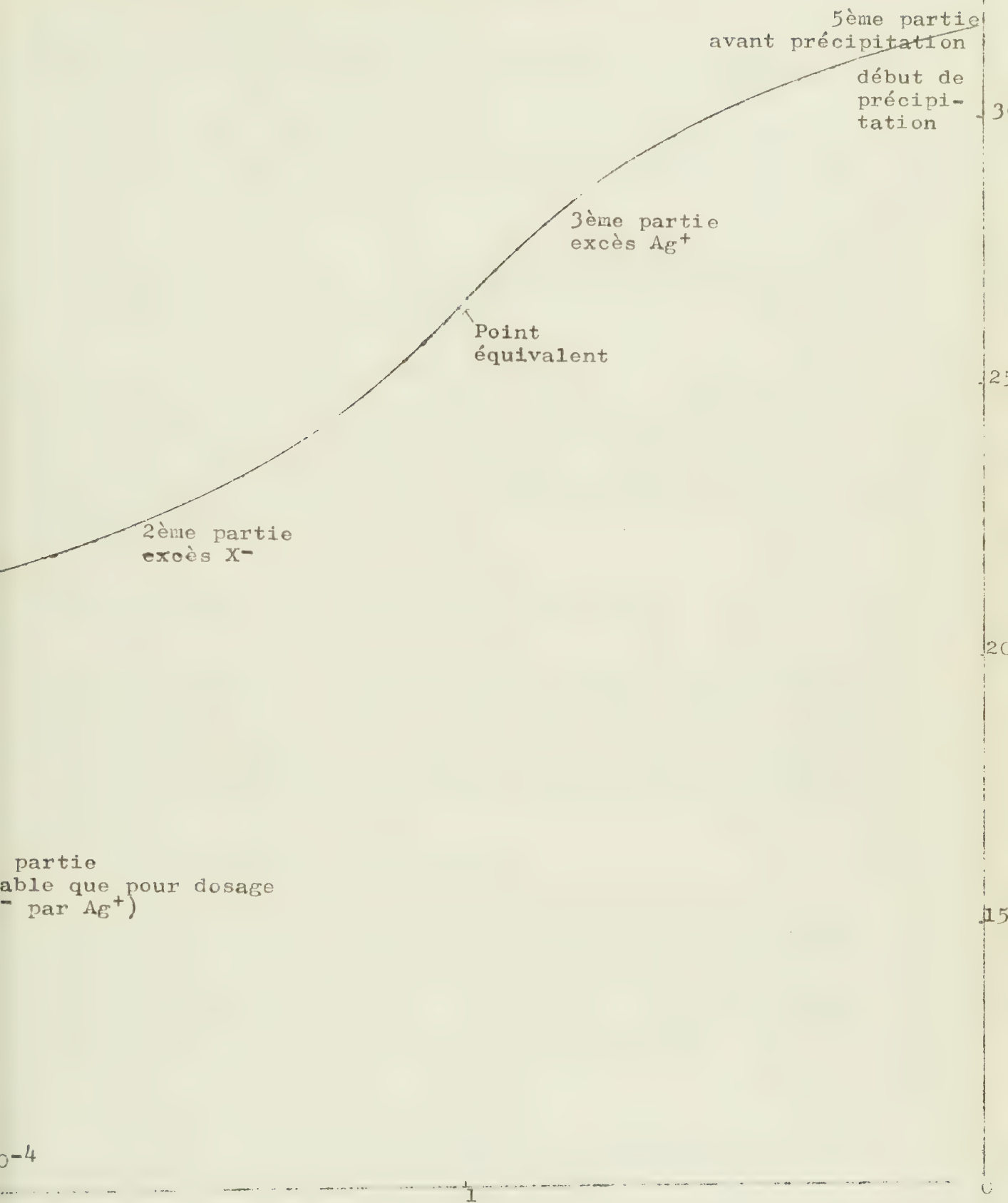


Fig. (11)
 -77-

EXTENSION DE CES FORMULES AUX MESURES POTENTIOMETRIQUES.

Comme le potentiel de l'électrode est donné par l'équation $E = E_0 + f(Ag^+)$, l'étude mathématique qui a été faite pour l'expression $|B^+| = f(x)$, doit être étendue à celle de l'équation $E = E_0 + k \log(|B^+|)$.

Les logarithmes $y = \log f(u)$, n'existent que pour les valeurs $f(u)$ positives ; comme les valeurs de $|B^+|$, qui ont été retenues, sont toujours positives, $\log(|B^+|)$, aura toujours une valeur correspondante.

$|B^+|$, étant toujours croissant, (dans le cas du dosage d'un halogénure par l'ion argent), $\log |B^+|$, sera toujours lui aussi croissant. D'autre part, comme la dérivée de $y = \log u$ est $y' = u'/u$, le point d'inflexion de la courbe $E = E_0 + k \log |B^+|$ se produira également pour la valeur $x C_B = V_0 C_A$, qui donne $f''(x) = 0$ et pour laquelle $f'(x)$ change de signe, donc passe par un maximum également au point équivalent. (et $y'' = 0$)

CAS DU DOSAGE : ION ARGENT PAR ION HALOGENURE.

Les calculs théoriques ont été effectués en supposant A^- et B^+ quelconques. Mais l'électrode d'argent n'est sensible, directement, qu'à un seul de ces ions, l'ion argent, que l'on peut supposer par exemple être l'ion B^+ des équations précédentes. Aussi, si c'est B^+ qui est l'ion titré, la courbe étudiée antérieurement sera limitée, avant la précipitation, d'une manière différente ; la courbe de précipitation est représentée sur la fig. (11).

Première partie de la courbe.

Tant que le produit de solubilité $|B^+| \cdot |A^-| = P_{AB}$ n'est pas atteint, et $|AB|$ étant négligeable, le potentiel mesuré reste celui de la concentration initiale en B^+ : il est donc stable ; cette partie de la courbe est donc un segment de droite parallèle à l'abscisse du graphique ; la courbe de titration est donc dans ce cas caractérisée par une cinquième partie dans la courbe de précipitation générale.

Deuxième partie de la courbe.

Ensuite, le produit de solubilité étant atteint, le potentiel d'électrode ira en diminuant en suivant les parties n° 4, n° 3 et n° 2, décrites précédemment.

et en principe

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

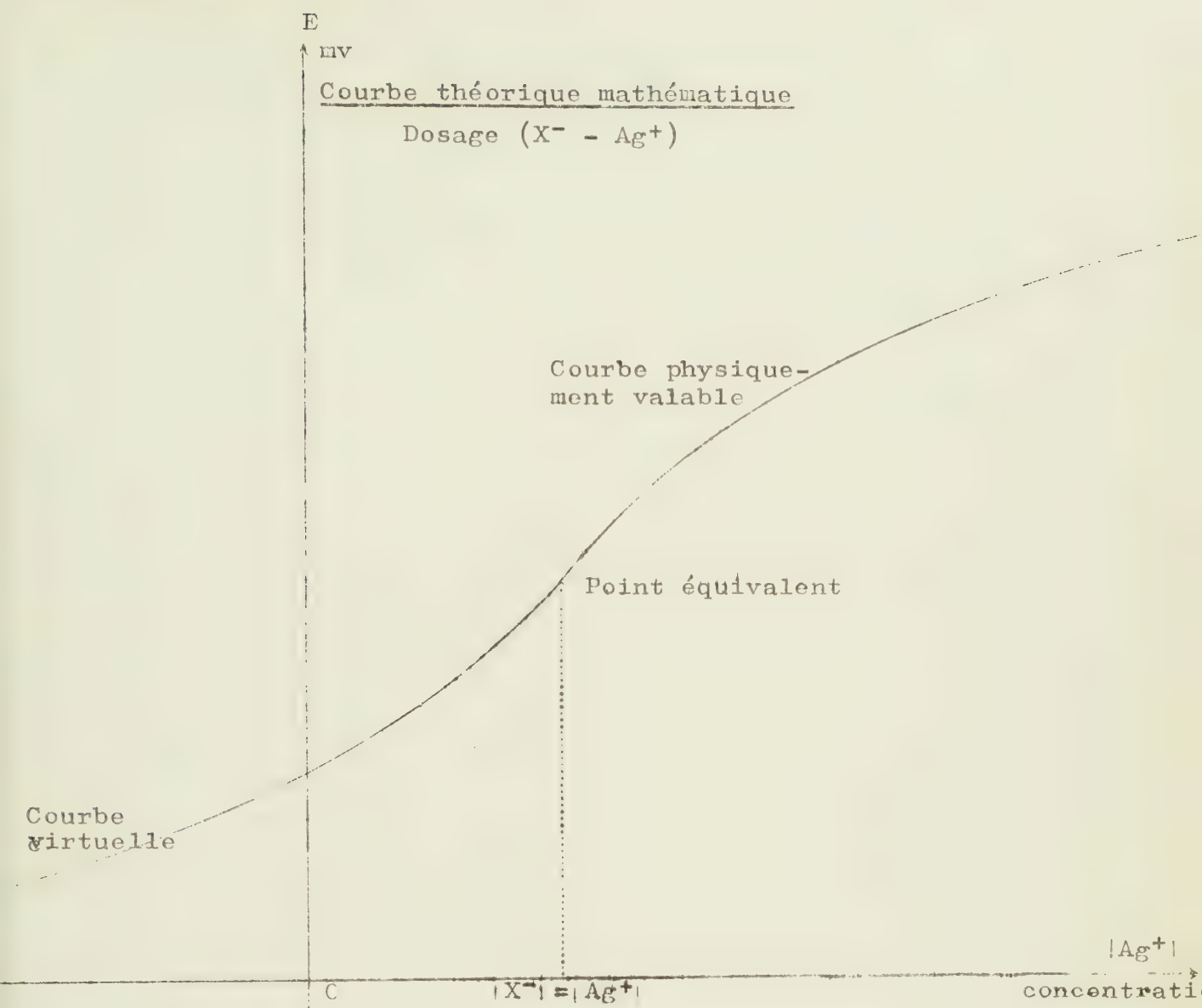


Fig. (11 bis)

Courbe Théorique

$$|Cl^-| = 10^{-4}N$$



Fig. (13)

0⁶ mv/litre

Courbes Théoriques

$$|Cl^-| = 10^{-4}$$

Dérivées

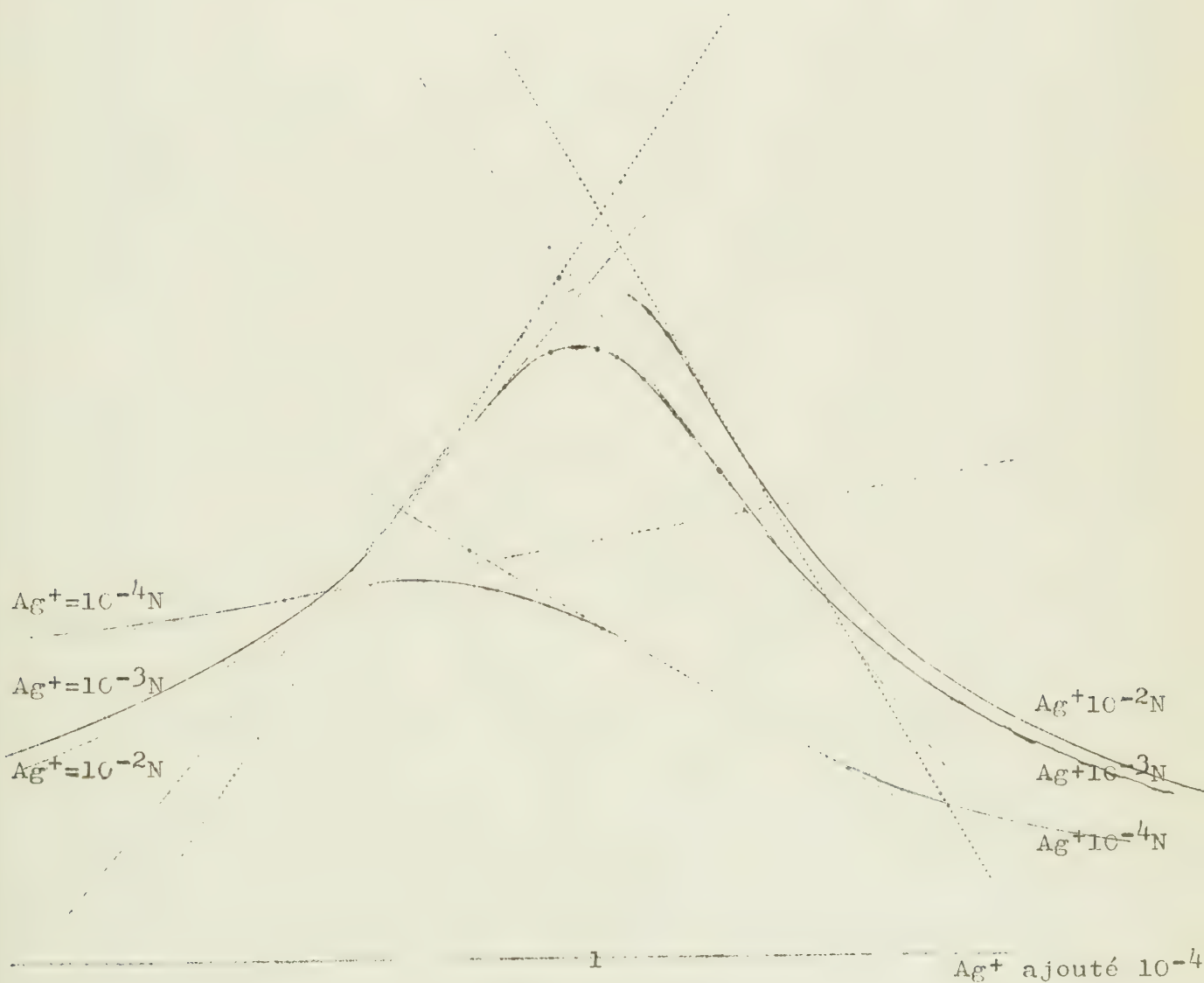


Fig. (14)

10^8
mv/litre

Courbes Théoriques
Inverses des dérivées
 $[Cl^-] = 10^{-4}$

$Ag^+ 10^{-2} N$

$Ag^+ 10^{-4} N$

$Ag^+ 10^{-3} N$

$Ag^+ 10^{-3} N$

$Ag^+ 10^{-4} N$

$Ag^+ 10^{-4} N$

Ag^+ ajouté $10^{-4} N$

Fig. (15)

Troisième partie de la courbe.

La première partie de la courbe, qui avait été ^{étudiée} dans le cas du dosage de A^- par B^+ , avant précipitation, n'existe pas dans le cas du dosage inverse. La deuxième partie de la courbe n'est pas limitée par la valeur initiale de B^+ , et elle se poursuit, tout au moins théoriquement, de manière infinie.

Puisque les dosages directs et les dosages indirects ont, en commun, la plus grande partie de la courbe théorique de précipitation, tant que AB est présent, il s'en suit que toutes les courbes de la précipitation proprement dite sont pour chaque halogénure, une portion plus ou moins importante d'une même courbe mathématiquement infinie, de part et d'autre du point équivalent, fig. (11 bis)^o; mais seules les valeurs positives de Ag^+ sont acceptables physiquement.

INFLUENCE SUR LES MESURES DE LA DILUTION PAR LA SOLUTION TITRANTE.

L'influence de la dilution de la solution à titrer par l'addition progressive de solution titrante est connue, tout au moins qualitativement; son influence sur la forme des courbes de précipitation n'a pas été montrée de façon précise. Les trois courbes théoriques suivantes ont été tracées en supposant successivement, dans le cas d'un dosage chlorure par l'ion argent, que la variation de volume a été de 1 % au point équivalent, puis 10 %, enfin 100 %. Le simple examen des courbes qui ont été tracées ci-après est suffisamment explicite :

1°) Dosage de $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-2}$; le volume varie de 1 %.

Graphiquement, on ne peut relever de perturbation dans la précision de la détermination du point équivalent suivant les différentes méthodes.

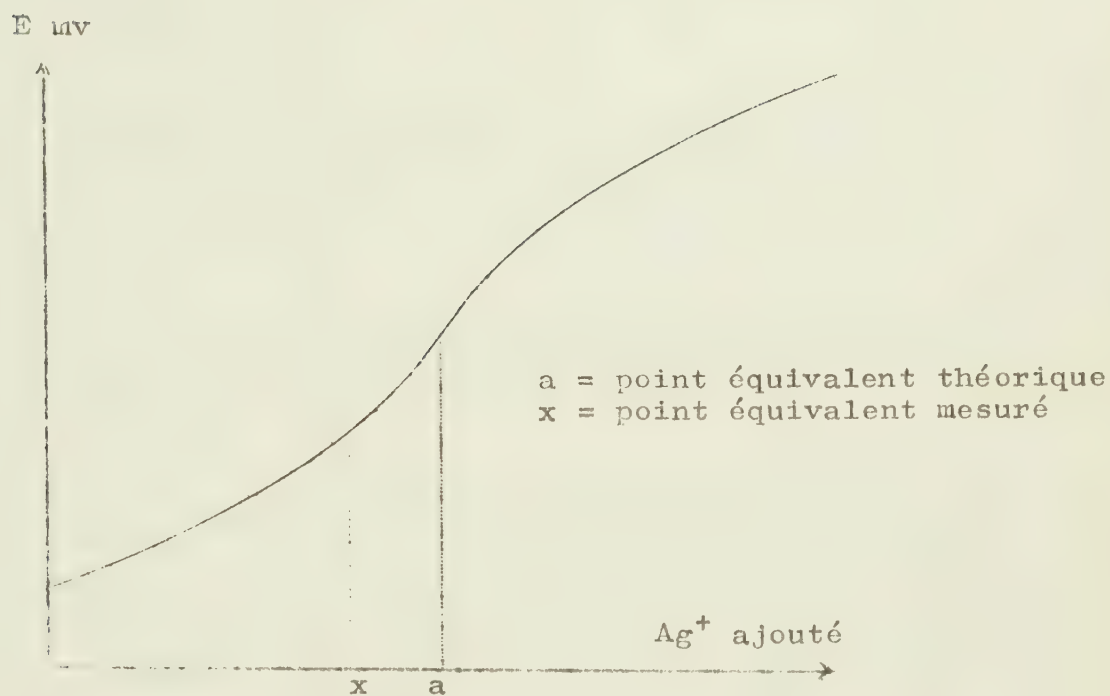
2°) Dosage de $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-3}$; le volume varie de 10 %.

Par la méthode de détermination du point équivalent par repérage du maximum de la dérivée, l'erreur est de -1 % à -2 %; par le minimum extrapolé de la dérivée, l'erreur est de -5 % à -6 %.

3°) Dosage de $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-4}$; le volume varie de 100 %.

Dans ces conditions, le volume de la solution, lorsque l'on arrive au point équivalent, a doublé. La méthode par

• à une même température et pour le même solvant



Graphique correspondant au calcul de ZINTL et BETZ
Fig. (15 bis)

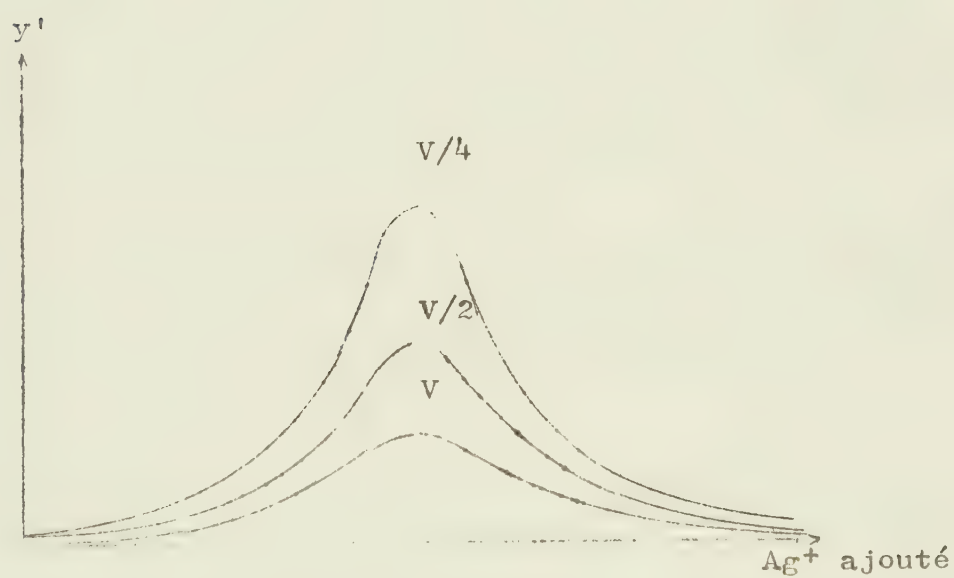


Fig. (15 ter)

le minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée donne une erreur de $\pm 6\%$ à $\pm 8\%$, le maximum de la dérivée une erreur de -17% à -18% .

Conclusion.

1°) Remarquons que la méthode par détermination du point équivalent repéré donne une valeur toujours aussi exacte quelle que soit la variation de volume, tout au moins tant que AB n'est pas redissous.

2°) Maximum de la dérivée et minimum de l'inverse de la dérivée ne sont plus satisfaisants si le volume varie au cours des mesures de plus de 2 à 3 % pour l'inverse de la dérivée, et de plus de 10 % pour le maximum de la dérivée ; on peut bien sûr, augmenter considérablement la concentration de la solution titrante, mais alors x peut devenir trop petit pour être mesuré avec précision, et l'erreur commise sur B^+ deviendra trop importante, à son tour, dans les microdosages.

L'influence de la concentration de la solution titrante sur la précision des dosages potentiométriques a été étudiée mathématiquement par ZINTL et BETZ (275). Ces deux auteurs remarquent que par action diluante des solutions titrantes, sur la solution à doser, Cl^- par exemple, il n'est plus possible de retrouver un potentiel déterminé, si après addition d'une quantité de Ag^+ , on ajoutait à la solution la quantité équivalente de Cl^- , *du fait de la dilution*

Aussi le point équivalent se produira expérimentalement sur la courbe de précipitation, qui est déformée par cette dilution, pour une valeur de Ag^+ ajoutée, égale à x , au lieu de la valeur théorique qui peut être calculée en fonction de la prise d'essai connue de Cl^- , par simple égalisation.

Le calcul est le suivant :

1°) Soit c la concentration de la solution en ions Ag^+ au point x , correspondant au maximum de la dérivée et à la valeur nulle de la dérivée seconde. En ce point :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log c$$

$$E' = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{c'}{c}$$

$$E'' = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{cc'' - c'^2}{c^2} = 0$$

E' et E'' , dérivée première et seconde de E , *par rapport à la quantité Ag^+ ajoutée*
 c' et c'' , dérivée première et seconde de c .



comme

$$E'' = 0$$

$$\boxed{c_0 c'' = c'^2} \quad (A)$$

2°) Si L est le produit de solubilité et V le volume de la solution au point x , on peut écrire :

$$a - x = V \left(\frac{L}{c} - c \right)$$

ou

$$\boxed{\frac{a - x}{V} = \frac{L}{c} - c = y} \quad (B)$$

En effet $\left\{ \begin{array}{l} a \text{ est identique à } Cl^- \sqrt{V}, \text{ plus } Cl^- \text{ ionisé} \\ x \text{ est identique à } Ag^+ \sqrt{V}, \text{ plus } Ag^+ \text{ surnageant} \end{array} \right.$
 mais $Cl^- \sqrt{V} = Ag^+ \sqrt{V}$.

3°) En dérivant deux fois y relativement à x , à partir de (B) que l'on peut écrire :

$$c^2 + cy - L = 0$$

on obtient

$$2cc' + c'y + cy' = 0$$

ou

$$\boxed{c' = \frac{-cy'}{2c+y}} \quad (C) \quad \text{ou,}$$

$$2c'^2 + 2cc'' + c''y + c'y' + c'y' + cy'' = 0$$

ou

$$\boxed{c'' = \frac{-1}{2c+y} (2c'^2 + 2c'y' + cy'')} \quad (D)$$

1. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

$$(1) \quad \left[\begin{array}{c} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \right) = -\frac{1}{x^2} \\ \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x^2} \right) = -\frac{2}{x^3} \\ \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x^3} \right) = -\frac{3}{x^4} \end{array} \right]$$

2. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

3. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

4. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

5. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

6. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

7. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

8. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

9. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

10. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

11. The following is a list of the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors of the City of New York, for the year 1901:

4°) En portant ces valeurs dans (A), que l'on multiplie par $(2c + y)$, pour alléger le calcul, on obtient l'équation :

$$y y'^2 = (2c + y)^2 y'' \quad (E)$$

5°) Si n est la concentration de la solution titrante et V_0 le volume initial de la solution en titrage,

$$x = (V - V_0)n \quad (F)$$

de (F)

$$V = \frac{x + nV_0}{n}$$

en portant cette valeur dans (B) on obtient :

$$y = \frac{a - x}{V} = \frac{n(a - x)}{x + nV_0}$$

d'où par dérivation :

$$y' = \frac{-(a - n + n^2 V_0)}{(x + nV_0)^2}$$

$$y'' = \frac{2n(a + nV_0)}{(x + nV_0)^3}$$

6°) En portant ces valeurs de y , y' et y'' dans (E), on obtient l'équation du deuxième degré :

$$(a-x)^2(n^2+8L)-(a-x)(a+nV_0)(n^2+16L)+8L(a+nV_0)^2 = 0 \quad (G)$$

Le discriminant est $\Delta = (a+nV_0)^2 n^4$, toujours positif. Les deux racines ont pour valeur :

$$(a-x) = \frac{(a+nV_0) [n^2 + 16L \pm n^2]}{2(n^2 + 8L)}$$

1ère solution : signe + $(a-x) = (a+nV_0)$

Cette solution ne convient pas physiquement car

$$x = nV_0$$

... ..
 :

$$\dots\dots\dots$$

... ..
 :

$$\dots\dots\dots$$

... ..

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

... ..
 :

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

... ..
 :

2ème solution : signe -

$$a-x = \frac{(a+nV_0)}{(n^2+8L)} \cdot 8L \quad (H)$$

Si n^2 est nettement supérieur à $8L$, l'équation approchée suivante peut alors être utilisée :

$$a-x = \frac{a+nV_0}{n^2} \cdot 8L \quad (I)$$

Les calculs de ZINTL et BETZ, fondés sur les mêmes bases et le même raisonnement, donnent au lieu de (H), l'équation :

$$a-x = \frac{a+nV_0}{4(n^2+4L)} (n^2+16L+n\sqrt{n^2-32L}) \quad (J)$$

qui n'a une solution que si $n^2 - 32L \geq 0$, c'est-à-dire que si la concentration de la solution titrante est $\geq 5,7 \sqrt{L}$. Cependant si n est grand devant L , $\sqrt{n^2 - 32L} \approx n - \frac{16L}{n}$

et par conséquent :

$$a-x = \frac{a+nV_0}{n^2} \cdot 8L$$

qui est identique à (I)

Cependant, cette équation (J) n'a pu être redémontrée.

Application numérique.

Dans le dosage théorique, $Cl^- 10^{-4}N$ par $Ag^+ 10^{-4}N$, dont les courbes de précipitation de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, sont données précédemment, le point équivalent se produit au point $0,75 \cdot 10^{-6}$. ion jaune (volume 10^{-2} litre)

Par application de la formule (I), et les données numérique étant les suivantes :

Volume initial = $V_0 = 10^{-2}$ litre

Volume au point équivalent = $V = 2 \cdot 10^{-2}$ litre

Concentration initiale de la solution $[Cl^-] = C_A = 10^{-4}$

Concentration de la solution $[Ag^+] = C_B = n = 10^{-4}$

Produit de solubilité = $P_{ClAg} = L = 1,56 \cdot 10^{-10}$

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF MATHEMATICS

ANALYSIS

PROFESSOR OF MATHEMATICS

LECTURE NOTES

1950-1951

BY

JOHN F. FENNER

CHICAGO, ILLINOIS

1951

PRINTED BY

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILLINOIS

1951

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

Quantité initiale de $[\text{Cl}^-] = a = V_0 C_A = 10^{-6}$

d'où

$$(a-x) = \frac{8,1,56 \cdot 10^{-10} (10^{-6} + 10^{-6})}{(10^{-4})^2} = 2,49 \cdot 10^{-7} \neq 0,25 \cdot 10^{-6}$$

comme

$$a = V_0 C_A = 1 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 1 \cdot 10^{-6} - 0,25 \cdot 10^{-6} = 0,75 \cdot 10^{-6}$$

La concordance avec les données de la courbe expérimentale est très bonne et justifie les bases du calcul de ZINTL et BETZ.

En pourcentage, l'erreur est $\frac{a-x}{a} \cdot 100 = 25 \%$.

NOTES.

1°) Le point équivalent déterminé par P.E.R., potentiel équivalent repéré, n'est pas perturbé par ce phénomène de dilution ; en effet, en ce point, on a toujours : $[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-]$.

2°) La méthode de dosage D.E.P., de début extrapolé de précipitation, est peu influencée par le phénomène de dilution, car le volume V de la solution en titrage n'aura que peu varié au D.E.P., relativement au volume initial V_0 . Au point D.E.P., $[\text{X}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = P_{\text{XAg}}$, connaissant $[\text{Ag}^+]$, il est aisé de calculer X^- contenu dans le volume V . En multipliant le résultat par $\frac{V_0}{V}$, la correction pour la variation de volume aura été faite.

3°) Il est possible de calculer la variation de volume de la solution, lorsque le dosage est arrivé au point D.E.P.

Soit :

- V_0 le volume initial d'une solution en titrage de concentration C_A .

- x le volume ajouté de solution précipitante de concentration C_B .

au point D.E.P.

$$[\text{X}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = P_{\text{XAg}} = P$$

ou

$$\left| \frac{V_0 C_A}{V_0 + x} \right| \cdot \left| \frac{x C_B}{V_0 + x} \right| = P$$

ou

$$x \cdot V_0 \cdot C_A \cdot C_B = (V_0 + x)^2 \cdot P$$

ou

$$x^2 P + x(2P \cdot V_0 - V_0 C_A C_B) + P V_0^2 = 0$$

équation du deuxième degré, dont les deux racines sont :

$$x = \frac{V_0 \left[-(2P - C_A C_B) \pm \sqrt{(2P - C_A C_B)^2 - 4P^2} \right]}{2P}$$

à condition que le discriminant soit > 0 , c'est-à-dire que $C_A \cdot C_B > 2P$.

D'autre part, physiquement, ne peut convenir que la racine positive calculée avec le signe $-$, comme le montre l'application suivante :

$$V_0 = 10^{-2} \quad C_A = 10^{-4} \quad C_B = 10^{-4} \quad P = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \frac{0,9688 \pm \sqrt{0,9376}}{3,12}$$

avec le signe $-$

$$x = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{3,12} = 1,602 \cdot 10^{-4} \quad \text{soit } 0,16 \text{ cm}^3.$$

La concentration de la solution titrante étant 10^{-4} , la quantité d'ions Ag^+ ajoutée est donc $1,60 \cdot 10^{-8}$, au lieu de $1,56 \cdot 10^{-8}$ en l'absence de dilution, pour un volume initial de 10^{-2} . La variation de volume est de 3,2 %, donc très faible devant celle au point équivalent. En l'absence de la correction de volume, D.E.P. donnerait donc un chiffre 3,2 % trop faible, au lieu de 25 % pour les dosages MD ou md.

FACTEURS DETERMINANT LA VARIATION DU POTENTIEL AU POINT EQUIVALENT.

Les méthodes de titrages potentiométriques classiques, mettent en évidence la plus grande variation du potentiel au point équivalent ; ces méthodes sont d'autant plus précises que cette variation de potentiel en ce point est plus grande.

LANGE et SCHWARTZ (328) ont calculé la variation du potentiel d'électrode au point équivalent, en fonction d'un incrément x de réactif titrant, dans une solution de volume V , et pour un précipité dont le produit de solubilité est P .

Soit C_A la concentration de l'ion titrant Ag^+ , C_X celle de l'anion x^- , ΔC_A et ΔC_X les variations de ces concentrations

Les deux équations suivantes servent de base au calcul mathématique :

$$(\sqrt{P} - \Delta C_X) (\sqrt{P} + \Delta C_A) = P \quad (1)$$

$$x = V \cdot \Delta C_X + V \Delta C_A \quad (2)$$

de (1) on déduit

$$\Delta C_X = \frac{\sqrt{P} \cdot (\sqrt{P} + \Delta C_A) - P}{\sqrt{P} + \Delta C_X} \quad (3)$$

qui portée dans (2) donne l'équation du deuxième degré :

$$\Delta^2 C_A + \Delta C_A (2\sqrt{P} - \frac{x}{V}) - (\sqrt{P} - \frac{x}{V}) = 0$$

dont les deux racines sont :

$$\Delta C_A = -\frac{1}{2} (2\sqrt{P} - \frac{x}{V}) \pm \sqrt{P - \frac{x}{4V^2}}$$

Comme ΔC_A est positif, l'ion titrant étant A , la seule racine valable est celle donnée par le signe +.

En utilisant l'équation $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_A$, la variation de potentiel entre les deux concentrations voisines C_A et $(C_A + \Delta C_A)$ est :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_A + \Delta C_A}{C_A} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{x}{2V\sqrt{P}} + \sqrt{1 + \frac{x^2}{4V^2 P}}$$

D'après LANGE et SCHWARTZ, si x est petit, la variation de ΔE au point équivalent est maximum et égale à

$$\Delta E_{\max} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{x}{2 \cdot V \cdot \sqrt{P}}$$

— 100 —

On déduit de cette équation que $\Delta E_{\max}$ est inversement proportionnel au volume de la solution et au carré du produit de solubilité, (ou à la solubilité), pour une même valeur de x .

Sur un graphique, par conséquent, pour une même valeur de x , la valeur maxima de la dérivée doublera chaque fois que le volume de la solution diminuera de moitié.

Si ΔE a la valeur a mv, nombre de millivolts correspondant à x , variation minima appréciable de la concentration de la solution et qui définit la sensibilité du dosage, chaque fois que V diminue de moitié, l'erreur relative $\frac{x}{X}$ sur la grandeur à mesurer X , décroît selon le même rapport.

Le même raisonnement relie sensibilité des dosages et solubilité.

Conclusion.

La précision des dosages dépend donc fortement du volume de la solution, et de la température et du solvant qui conditionnent la solubilité de XAg .

COURBES THEORIQUES : DEUX HALOGENURES.

=====

Comme dans le cas d'un seul halogénure, la courbe de précipitation sera scindée en ses différents éléments, en distinguant successivement, la courbe avant le début de précipitation, puis la courbe du début de précipitation au point équivalent du premier halogénure qui précipite, avec une étude plus particulière de ce premier point équivalent ; ensuite, en se plaçant dans le cas le plus général, sera examinée la portion de courbe qui va du premier point équivalent au début de précipitation du deuxième halogénure. A partir de ce point nous distinguerons la portion de courbe qui précède le point équivalent du deuxième halogénure, avec notamment l'étude particulière des environs de ce point équivalent. Enfin sera décrite, après ce deuxième point équivalent, la courbe en excès d'ion titrant.

Dans le cas particulier des dosages des chlorures et bromures en quantités initiales identiques, on recherchera quelle est la meilleure concentration qui permet de séparer, au mieux, dans la courbe de précipitation, les chlorures des bromures.

Enfin, en se plaçant dans le cas général, en utilisant les rapports des valeurs des produits de solubilité des chlorures, bromures et iodures d'argent, pris deux à deux, on délimitera les concentrations de l'halogénure qui précipite le deuxième et qui laisse le premier halogénure précipiter totalement, avant qu'il ne précipite lui-même ; nous verrons que certaines méthodes, qui ne sont pas des méthodes classiques, doivent permettre d'opérer avec des concentrations beaucoup plus élevées pour le deuxième halogénure.

Théoriquement tout au moins

The first of the series of lectures was given by Mr. J. H. Thompson, of the University of Chicago, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject. The second lecture was given by Mr. W. B. Smith, of the University of Michigan, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was also well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject. The third lecture was given by Mr. J. H. Thompson, of the University of Chicago, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject.

The fourth lecture was given by Mr. W. B. Smith, of the University of Michigan, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject.

The fifth lecture was given by Mr. J. H. Thompson, of the University of Chicago, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject. The sixth lecture was given by Mr. W. B. Smith, of the University of Michigan, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was also well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject.

The seventh lecture was given by Mr. J. H. Thompson, of the University of Chicago, on the subject of "The History of the English Language." The lecture was well attended and the speaker was highly successful in his presentation of the subject.

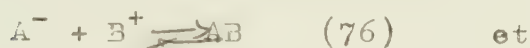
Les ions à titrer sont A^- et C^- , respectivement aux concentrations molaires initiales C_A et C_B , dans un volume initial V_0 . (11a)

L'ion titrant est B^+ en concentration molaire C_B , dont le volume total délivré est x , x prenant successivement des valeurs croissantes.

A^- et C^- peuvent se combiner à B^+ en formant équimoléculairement AB et CB .

$V_0 C_A$ et $V_0 C_B$, quantités initiales, représentent également les quantités totales de A^- et C^- présentes dans le vase de titration, à l'état d'ions, A^+ , B^+ de molécules dissoutes $|AB|$ et $|CB|$ et de molécules précipitées, $AB \downarrow$, $CB \downarrow$.

AB et CB se dissocient réversiblement selon



avec respectivement comme constante de dissociation K_{AB} et K_{CB} , constantes qui sont respectées conjointement, lorsque A^- et C^- sont indépendants l'un de l'autre.

Lorsque la saturation est atteinte en AB ,

$$K_{AB} |AB| = P_{AB} \quad \text{produit de solubilité,}$$

$|AB|$ étant alors constant, et de même pour CB

$$K_{BC} |BC| = P_{BC}.$$

Première partie de la courbe : aucun des deux halogénures ne précipite encore.

Les équations sont les suivantes :

$$1^\circ) \quad |B^+| \cdot |A^-| = K_{AB} \cdot |AB| \quad (78)$$

$$2^\circ) \quad |B^+| \cdot |C^-| = K_{BC} \cdot |BC| \quad (79)$$

$$3^\circ) \quad A \text{ total} : V_0 C_A = (V_0 + x) |AB| + (V_0 + x) |A^-| \quad (80)$$

$$4^\circ) \quad C \text{ total} : V_0 C_C = (V_0 + x) |BC| + (V_0 + x) |C^-| \quad (81)$$

$$5^\circ) \quad B \text{ total ajouté} : x C_B = (V_0 + x) |AB| + (V_0 + x) |CB| + (V_0 + x) |B^+| \quad (82)$$

d'où

$$3 + 4 - 5 = V_0 C_A + V_0 C_C - x C_B = (V_0 + x) |A^-| + (V_0 + x) |C^-| - (V_0 + x) |B^+| \quad (83)$$

$$|A^-| = \frac{K_{AB} |AB|}{|B^+|} \quad (84)$$

et

$$|C^-| = \frac{K_{BC} |BC|}{|B^+|} \quad (85)$$

$|A^-|$ et $|C^-|$ sont pratiquement constants devant $|AB|$ et $|BC|$ très petits, car il n'y a pas de précipitation.

d'où

$$V_0 C_A + V_0 C_C - x C_B = (V_0 + x) \frac{K_{AB} |AB|}{|B^+|} + (V_0 + x) \frac{K_{BC} |BC|}{|B^+|} - (V_0 + x) |B^+| \quad (86)$$

ou

$$(V_0 C_A + V_0 C_C - x C_B) B^+ = (V_0 + x) K_{AB} |AB| + (V_0 + x) K_{BC} |BC| - (V_0 + x) |B^+|^2 \quad (87)$$

Quand AB commence à précipiter, $|B^+| = |B_1^+|$ tel que

$$|A^-| \cdot |B_1^+| = |AB_1^+| \cdot K_{AB} = P_{AB} \quad (88)$$

Quand BC commence à précipiter, $|B^+| = |B_2^+|$ tel que

$$|C^-| \cdot |B_2^+| = |CB_2^+| \cdot K_{CB} = P_{BC} \quad (89)$$

Donc AB et B^+ sont proportionnels, ainsi que BC et B^+ ,

d'où

$$K_{AB} |AB| = \frac{P_{AB}}{\frac{|B_1^+|}{|B^+|}} = P_{AB} \frac{|B^+|}{|B_1^+|} \quad (90)$$

et

$$K_{BC} |BC| = \frac{P_{BC}}{\frac{|B_2^+|}{|B^+|}} = P_{BC} \frac{|B^+|}{|B_2^+|} \quad (91)$$

donc

$$\frac{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B}{V_0 + x} = (V_0 + x) \frac{P_{AB}}{B_1^+} + (V_0 + x) \frac{P_{BC}}{B_2^+} - (V_0 + x) B^+ \quad (92)$$

ou

$$\frac{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B}{V_0 + x} = \frac{P_{AB}}{B_1^+} - \frac{P_{BC}}{B_2^+} - B^+ \quad (93)$$

ou

$$B^+ = - \frac{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B}{V_0 - x} - \frac{P_{AB} B_2^+ + P_{BC} B_1^+}{B_1^+ \cdot B_2^+} \quad (94)$$

équation du premier degré du type $y = ax + b$, où nous ne considérons que des valeurs positives de B^+ et de x . On peut écrire l'équation précédente sous la forme :

$$B^+ = \frac{x C_B}{V_0 + x} - \frac{V_0 C_A + V_0 C_c}{V_0 + x} + \frac{P_{AB}}{B_1^+} + \frac{P_{BC}}{B_2^+} \quad (95)$$

la courbe est donc, dans cette première partie, une droite de pente $\frac{C_B}{V_0}$, x étant négligeable devant V_0 .

Deuxième partie de la courbe : un seul halogénure précipite, A^- ,

Les équations sont les suivantes :

$$B^+ \cdot A^- = P_{AB}$$

$$B^+ \cdot C^- = K_{BC} \cdot BC$$

$$A^- \text{ total} = V_0 C_A + (V_0 + x) [AB] + (V_0 + x) [A^-] + AB \downarrow$$

$$C^- \text{ total} = V_0 C_c = (V_0+x) |BC| + (V_0+x) |C^-|$$

B total ajouté = $x C_B = (V_0+x) |AB| + (V_0+x) |BC| + AB + (V_0+x) B^+$
 comme précédemment, l'équation (83)

$$V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B = (V_0+x) |A^-| + (V_0+x) |C^-| - (V_0+x) |B^+| \quad (83)$$

est toujours valable.

Comme A^- précipite,

$$|A^-| = \frac{P_{AB}}{|B^+|} \quad (96)$$

mais C^- ne précipitant pas, $|C^-|$ est donc pratiquement constant, comme précédemment, même en B_2^+ .

$$|C^-| |B_2^+| = P_{BC}$$

d'où

$$|C^-| = \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \quad (97)$$

Finalement :

$$V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B = (V_0+x) \frac{P_{AB}}{|B^+|} + (V_0+x) |C^-| - (V_0+x) |B^+| \quad (98)$$

ou

$$(V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) |B^+| = (V_0+x) P_{AB} + \left[(V_0+x) |C^-| \right] |B^+| - (V_0+x) |B^+|^2 \quad (99)$$

ou

$$(V_0+x) |B^+|^2 + (V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) |B^+| - (V_0+x) P_{AB} - \left[(V_0+x) |C^-| \right] |B^+| = 0 \quad (100)$$

en introduisant (97)

$$(V_0+x) |B^+|^2 + (V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) |B^+| - (V_0+x) P_{AB} - (V_0+x) P_{BC} \frac{|B^+|}{|B_2^+|} = 0 \quad (101)$$

valable tant que $|B^+| < |B_2^+|$; peut encore s'écrire :

$$(V_0+x) |B^+|^2 + \left[V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B - (V_0+x) \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \right] |B^+| - (V_0+x) P_{AB} = 0 \quad (102)$$

ou

$$\boxed{|B_1|^2 + \left[\frac{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B}{V_0 + x} - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \right] |B_1^+| - P_{AB} = 0} \quad (103)$$

équation du deuxième degré qui a certainement deux racines de signe contraire, seule la racine > 0 étant acceptable.

$$|B_1^+| = \frac{\frac{-(V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B)}{(V_0 + x)} + \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} + \sqrt{\left[\frac{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B}{V_0 + x} - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \right]^2 - 4 P_{AB}}}{2} \quad (104)$$

ou

$$\boxed{|B_1^+| = \frac{-(V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) + (V_0 + x) \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} + \sqrt{\left[V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} (V_0 + x) \right]^2 - 4 P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)}} \quad (105)$$

selon que le point considéré est avant ou après le premier point équivalent, c'est l'une ou l'autre des racines qui est utilisable.

Cette équation n'est valable que si $|B_1^+| < |B_2^+|$

Etude de l'équation (105).

1°) Début de précipitation :

$$|B_1^+| = \frac{-(V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) + (V_0 + x) \left[\frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \right] + (V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B) \left[\frac{P_{BC}}{|B_2^+|} \right] \sqrt{1 + \frac{4 P_{AB} (V_0 + x)}{V_0 C_A + V_0 C_c - x C_B - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} (V_0 + x)}}}{2 (V_0 + x)} \quad (106)$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

posons :

$$\frac{4P_{AB}(V_0+x)^2}{V_0C_A - V_0C_C - xC_B - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|}(V_0+x)^2} = \varepsilon = \text{infinitement petit} \quad (107)$$

$$|B_1^+| = \frac{-\left(V_0C_A + V_0C_C - xC_B - (V_0+x)\left[\frac{P_{BC}}{|B_2^+|}\right]\right) + \left(V_0C_A + V_0C_C - xC_B - (V_0+x)\left[\frac{P_{BC}}{|B_2^+|}\right]\right) \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)}{2(V_0+x)} \quad (108)$$

ou

$$|B_1^+| = \frac{P_{AB}(V_0+x)}{V_0C_A + V_0C_C - xC_B - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|}(V_0+x)} \quad (109)$$

B^+ augmente avec x , mais très lentement, xC_B étant très petit devant $V_0A + V_0C$.

La fonction est du type : $y = \frac{a}{b-x}$

2°) Voisinage du premier point équivalent.

Supposons que C^- ne commence à précipiter que lorsque le point équivalent théorique de A^- ,

$$|A^-| = |B^+| = \sqrt{P_{AB}}$$

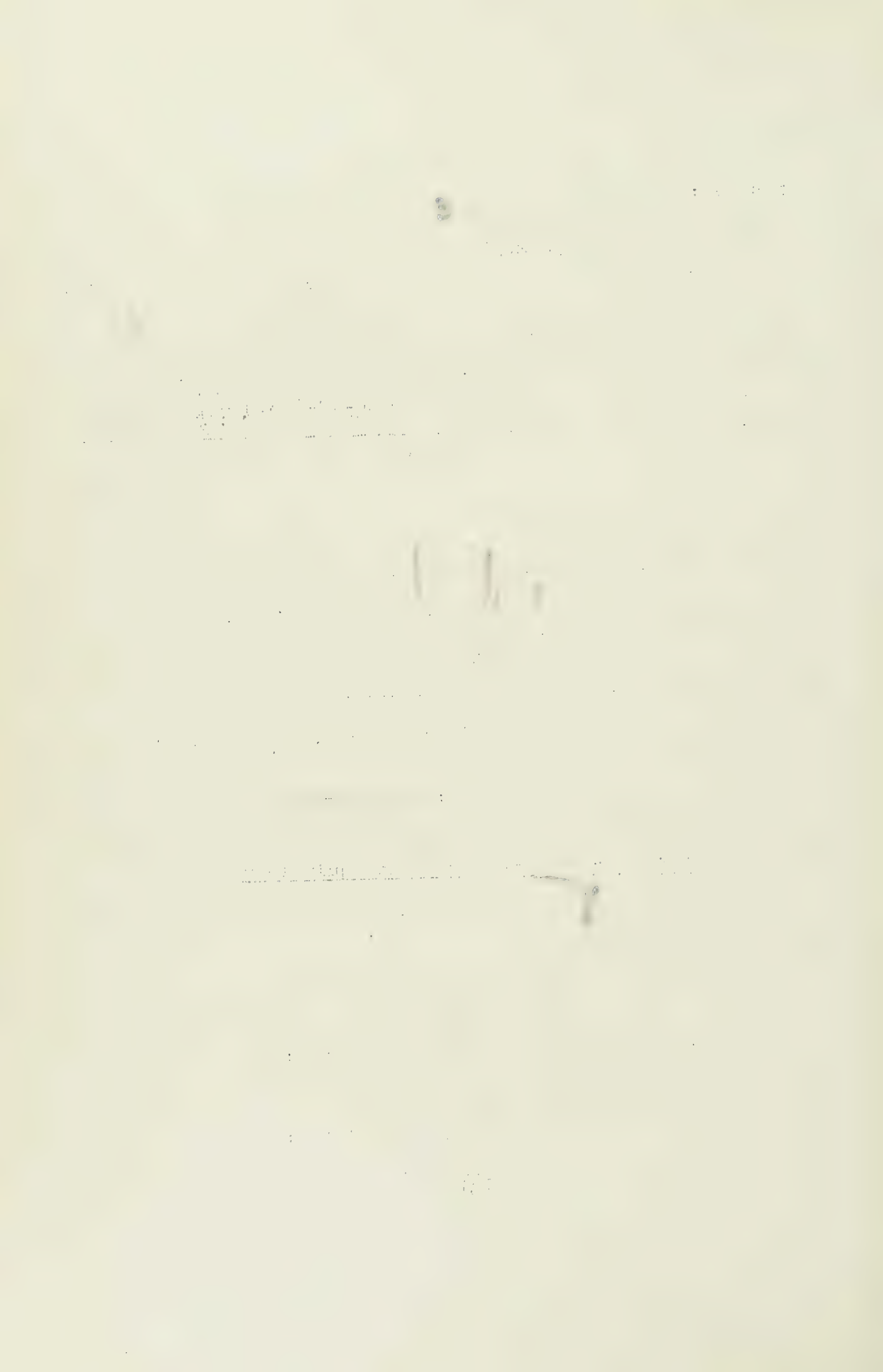
est largement dépassé.

Le premier point équivalent pour :

$$V_0C_A + V_0C_C - xC_B - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|}(V_0+x) = 0$$

si nous supposons x négligeable devant V_0 :

$$V_0C_A + V_0C_C - xC_B - V_0 \frac{P_{BC}}{|B_2^+|} = 0$$



ou

$$xC_B = VoC_A + (VoC_c - Vo \frac{P_{BC}}{|B_2^+|})$$

d'où, si $xC_B = VoC_A$ pour un seul halogénure en titration, pour deux halogénures, VoC_A est augmenté de la quantité $|CB|$ présente en solution, quantité qui est égale à :

$$VoC_c - \frac{P_{BC}}{|B_2^+|}(Vo+x)$$

donc, le point équivalent est retardé de cette quantité qui est très petite et généralement considérée comme négligeable.

3°) Valeur de B^+ au premier point équivalent.

Mettons l'équation (105) sous la forme:

$$B^+ = \frac{-VoC_A \dots \frac{P_{BC}}{|B_1^+|}}{2(Vo+x)} + \sqrt{\frac{VoC_A \dots \frac{P_{BC}}{|B_1^+|}}{2(Vo+x)}} + P_{AB} \quad (110)$$

Donc, au point équivalent,

$$|B^+| = \sqrt{P_{AB}}$$

et le potentiel du point équivalent de A^+ n'est pas modifié par la présence de C^+ .

4°) Variation de B^+ aux environs du premier point équivalent.

On peut, comme dans le cas d'un seul halogénure, démontrer théoriquement par le calcul, la forme en S de la courbe de titration de part et d'autre du premier point équivalent.

5°) Valeur de B^+ après le premier point équivalent.

Dans ce cas comme :

$$VoC_A + VoC_c - xC_B - (Vo+x) \frac{P_{BC}}{|B_2^+|}$$

est négatif, il faut retenir l'autre racine de l'équation (105)

the right of the

.....

$\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(1)

Troisième partie de la courbe : les deux halogénures précipitent.

On a toujours :

$$VoC_A + VoC_c - xC_B = (Vo+x) \left[A^+ \right] + (Vo+x) \left[C^- \right] - (Vo+x) \left[B^+ \right] \quad (83)$$

Comme les deux halogénures précipitent :

$$[A^+] = \frac{P_{AB}}{[B^+]} \quad (112)$$

et

$$[C^-] = \frac{P_{BC}}{[B^+]} \quad (113)$$

d'où

$$VoC_A + VoC_c - xC_B = (Vo+x) \frac{P_{AB}}{[B^+]} + (Vo+x) \frac{P_{BC}}{[B^+]} - (Vo+x) [B^+] \quad (114)$$

ou

$$(VoC_A + VoC_c - xC_B) [B^+]^2 - (Vo+x) P_{AB} - (Vo+x) P_{BC} + (Vo+x) [B^+]^2 = 0 \quad (115)$$

ou

$$(Vo+x) [B^+]^2 + (VoC_A + VoC_c - xC_B) [B^+] - [(Vo+x) P_{AB} + (Vo+x) P_{BC}] = 0 \quad (116)$$

ou

$$[B^+]^2 + \left[\frac{VoC_A + VoC_c - xC_B}{Vo+x} \right] [B^+] - P_{AB} - P_{BC} = 0 \quad (117)$$

équation du deuxième degré qui a certainement deux racines.

$$[B^+] = \frac{-(VoC_A + VoC_c - xC_B) \pm \sqrt{(VoC_A + VoC_c - xC_B)^2 + 4(P_{AB} + P_{BC})(Vo+x)^2}}{2(Vo+x)} \quad (118)$$

B^+ et x sont, par nature, positifs, et une seule des deux racines convient.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Etude de cette équation :

1°) Après le premier point équivalent et avec le début de précipitation du deuxième halogénure.

$$|B^+| = \frac{-(V_0C_A + V_0C_C - xC_B) + \sqrt{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)^2 \left[1 + \frac{4(P_{AB} + P_{CB})(V_0 + x)}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)} \right]}}{2(V_0 + x)} \quad (119)$$

ou

$$|B^+| = \frac{-(V_0C_A + V_0C_C - xC_B) + (V_0C_A + V_0C_C - xC_B) \sqrt{1 + \frac{4(P_{AB} + P_{CB})(V_0 + x)^2}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)}}}{2(V_0 + x)} \quad (120)$$

posons

$$\frac{4(P_{AB} + P_{CB})(V_0 + x)^2}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)} = \quad (130) \quad \text{très petit,}$$

d'où

$$|B^+| = \frac{-(V_0C_A + V_0C_C - xC_B) + (V_0C_A + V_0C_C - xC_B) \left[1 + \frac{2(P_{AB} + P_{CB})(V_0 + x)}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)} \right]}{2(V_0 + x)} \quad (140)$$

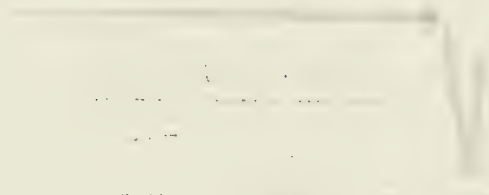
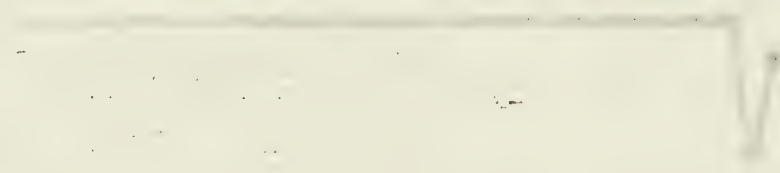
d'où en ne retenant que la valeur $|B^+| > 0$

$$|B^+| = \frac{(P_{AB} + P_{CB})(V_0 + x)}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)} \quad (131)$$

et si x est négligeable devant V_0

$$|B^+| = \frac{(P_{AB} + P_{CB}) V_0}{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)} \quad (132)$$

équation de la forme $\frac{a}{b - cx}$



101

Donc, après le début de précipitation du deuxième halogénure, $|B^+|$ augmente faiblement s'opposant ainsi à la partie de la courbe au voisinage du premier point équivalent.

2°) Loin après le deuxième point équivalent.

$$xC_B \gg (V_0C_A + V_0C_C)$$

De l'équation déjà calculée et donnant $|B^+|$, nous devons adopter la racine que nous n'avions pas utilisée, si nous voulons

$$|B^+| > 0$$

$$|B^+| = \frac{-(V_0C_A + V_0C_C - xC_B) - \sqrt{(V_0C_A + V_0C_C - xC_B)^2 + 4(P_{AB} + P_{BC})(V_0 + x)^2}}{2(V_0 + x)} \quad (133)$$

ou

$$|B^+| = \frac{xC_B - V_0C_A - V_0C_C + \sqrt{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C)^2 + 4(P_{AB} + P_{BC})(V_0 + x)^2}}{2(V_0 + x)} \quad (134)$$

ou

$$|B^+| = \frac{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C) + \sqrt{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C)^2 \left[1 + \frac{4(P_{AB} + P_{BC})(V_0 + x)^2}{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C)^2} \right]}}{2(V_0 + x)} \quad (135)$$

posons

$$\frac{4(P_{AB} + P_{BC})(V_0 + x)^2}{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C)^2} = \varepsilon \quad (136) \quad \text{très petit,}$$

$$\text{d'où comme } \sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

$$|B^+| = \frac{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C) + (xC_B - V_0C_A - V_0C_C) + \frac{2(P_{AB} + P_{BC})(V_0 + x)^2}{(xC_B - V_0C_A - V_0C_C)}}{2(V_0 + x)} \quad (137)$$

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

$$f(x) = \arctan x$$

2. The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

$$g(x) = \arctan x$$

$$g(x) = \arctan x$$

3. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $h(x)$ defined by the equation

$$h(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

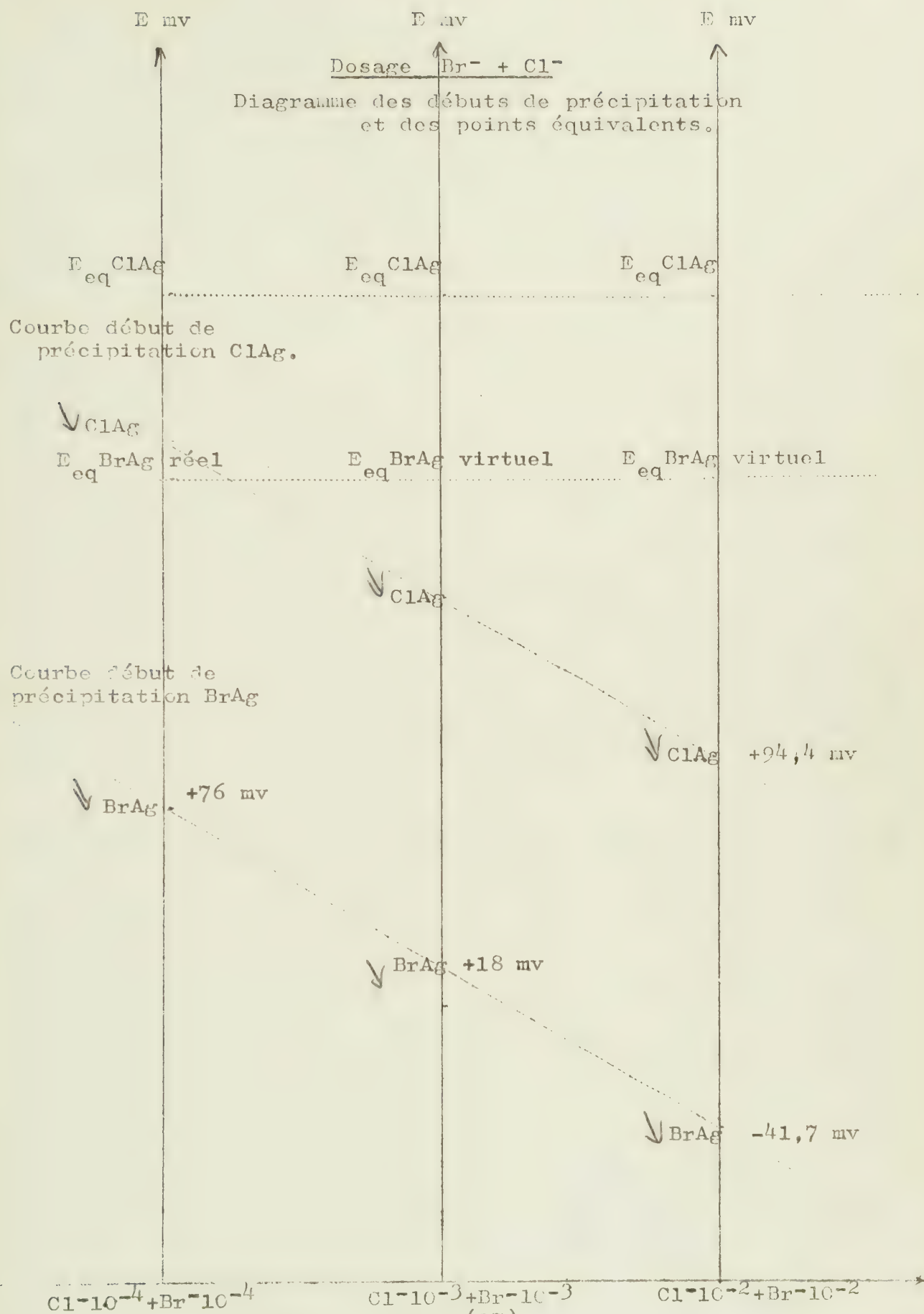


Fig. (17)

32

Cumbe théorique
 $Br^- = 10^{-4} N$
 $Cl^- = 10^{-4} N$
 $var Ag^+ 10^{-2} N$

+265,8
 +212
 +196
 +76

BrAg

+ClAg
 E
 eq
 BrAg

E
 eq
 ClAg

Fig. (16)

ou

$$|B^+| = \frac{(xC_B - VoC_A - VoC_c)}{(Vo+x)} + \frac{(P_{AB} + P_{CB})(Vo+x)}{(xC_B - VoC_A - VoC_c)} \quad (138)$$

et si x négligeable devant V

$$|B^+| = \frac{xC_B - VoC_A - VoC_c}{(Vo+x)} + \frac{(P_{AB} + P_{CB}) Vo}{(xC_B - VoC_A - VoC_c)} \quad (139)$$

quand x croît, le deuxième terme tend vers 0, le premier terme tend vers C_B .

3°) Voisinage du deuxième point équivalent.

$|B^+|$ peut s'écrire :

$$|B^+| = \frac{-(VoC_A + VoC_c - xC_B)}{2(Vo+x)} + \sqrt{\frac{VoC_A + VoC_c - xC_B}{2(Vo+x)} + 4(P_{AB} + P_{CB})} \quad (140)$$

quand $(VoC_A + VoC_c - xC_B)$ tend vers 0, $|B^+|$ tend vers $\sqrt{(P_{AB} + P_{CB})}$ valeur du potentiel au deuxième point équivalent.

ETUDE DE QUELQUES CAS THEORIQUES ; INFLUENCE DES CONCENTRATIONS.

Les exemples ci-dessous, sont illustrés par les graphiques de la fig. (17).

1°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux à la concentration $M = 10^{-4}$ par $Ag^+ \cdot 10^{-2}$

La courbe de précipitation théorique est représentée dans la figure (16).

Les calculs ont été effectués à l'aide des équations théoriques. AgBr commence sa précipitation à -76 mv. ; le point équivalent de BrAg ne précède que de fort peu la précipitation de AgCl ; ensuite, après le point équivalent de ClAg, la courbe en excès d'ions titrants Ag^+ ; dans cette courbe de précipitation, cinq parties différentes ont été successivement rencontrées.

$$(17) \quad \frac{(x+1) \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1} \right)}{\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1}} + \frac{(x+1) \left(\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2} \right)}{\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2}}$$

... ..

$$\frac{(x+1) \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1} \right)}{\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1}} + \frac{(x+1) \left(\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2} \right)}{\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2}} + \dots$$

... ..

$$\frac{(x+1) \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1} \right)}{\frac{1}{x} - \frac{1}{x+1}} + \frac{(x+1) \left(\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2} \right)}{\frac{1}{x+1} - \frac{1}{x+2}} + \dots$$

... ..

Le point équivalent de BrAg est facilement localisable, en utilisant la technique du potentiel équivalent repéré. Les méthodes utilisant la détermination du maximum de la dérivée ou du minimum de l'inverse de la dérivée, ne doivent pas donner une très bonne localisation du point équivalent de BrAg et risquent surtout de faire confondre ce potentiel équivalent avec celui du début de précipitation du chlorure ; notons dans ce dernier cas que les courbes de la dérivée ou de l'inverse de la dérivée ne seront certainement pas symétriques au point où ClAg commence à précipiter, ce qui devrait attirer l'attention sur une erreur dans la technique utilisée.

2°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux en concentration $M = 10^{-3}$ par $\text{Ag}^+ \cdot 10^{-1}$.

La précipitation du chlorure commence avant que le potentiel équivalent de BrAg ne soit atteint ; on ne peut plus doser les bromures par la méthode de détermination de ce potentiel équivalent ; la seule méthode qui soit possible est celle qui passe par les produits de solubilité.

3°) Dosage de Cl^- et Br^- , tous deux en concentration $M = 10^{-2}$ par $\text{Ag}^+ \cdot 10^{-1}$.

Au premier abord, il semblerait que des concentrations élevées en Cl^- et Br^- doivent conduire à des dosages très précis ; en réalité, le point équivalent de BrAg, ne représente plus une précipitation de BrAg pur, et le potentiel équivalent de BrAg est virtuel comme il l'était dans le cas précédent.

La seule méthode possible pour Br^- , est celle qui utilise la valeur du produit de solubilité de BrAg(1); ainsi, le potentiel, au début de précipitation de BrAg étant de -41,8 mv (par rapport à l'électrode au Calomel) on déduit de cette valeur que la concentration initiale de Br^- est de 10^{-2} .

Pour Cl^- , on peut utiliser la même méthode : du potentiel au début de précipitation ClAg, on déduit facilement que la concentration initiale des chlorures était de 10^{-2} ; mais on peut tout aussi bien utiliser une méthode classique, qui détermine la quantité totale d'halogénures précipités quand le point équivalent de ClAg a été atteint; en déduisant de cette valeur, la quantité de Br^- préalablement déterminée, par la méthode des produits de solubilité, on aura la quantité de Cl^- initialement présente.

4°) Dans le cas où Cl^- et Br^- seraient tous deux à la concentration de 10^{-5} , le produit de solubilité de ClAg est vérifié alors que le point équivalent de ClAg est dépassé. BrAg pourrait donc être dosé seul ; puis par addition d'un solvant organique il serait possible d'insolubiliser ClAg et donc de le titrer.

(1) voir tableau des produits de solubilité en annexe

CHOIX DES CONCENTRATIONS DU DEUXIEME HALOGENURE, EN TENANT
COMpte DES PRODUITS DE SOLUBILITE.

Le plus insoluble des deux halogénures n'est pas, tout au moins théoriquement, celui qui précipite toujours en premier. En effet, si dans un volume V_0 , que nous supposons constant, Br^- se trouve à la concentration initiale Br_1^- , et Cl^- à la concentration initiale Cl_1^- , le point du début de précipitation de BrAg est commandé par la concentration initiale en Br^- , et le début de précipitation de ClAg , par la concentration initiale en Cl^- .

Les relations entre concentrations et produits de solubilité sont les suivantes :

$$[\text{Br}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = P_{\text{BrAg}} \quad (141)$$

et

$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = P_{\text{ClAg}} \quad (142)$$

Lorsque les deux halogénures précipitent ensemble, les deux équations sont vérifiées en même temps, et $[\text{Ag}^+]$ a évidemment la même valeur dans les deux équations ; et par conséquent :

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{P_{\text{ClAg}}}{P_{\text{BrAg}}} = K \quad (143)$$

D'après cette équation, dès que les deux halogénures précipitent ensemble, leurs concentrations ioniques ne peuvent plus dès lors varier qu'en respectant le rapport des produits de solubilité.

En exprimant la concentration de Cl^- en fonction de celle de Br^- :

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] \cdot \frac{P_{\text{ClAg}}}{P_{\text{BrAg}}} \quad (144)$$

Si dans cette équation Cl^- est exprimé en concentration initiale Cl_1^- , et Br^- en concentration initiale Br_1^- , on aura les trois possibilités suivantes :

$$1^\circ) [\text{Cl}_1^-] < [\text{Br}_1^-] \cdot \frac{P_{\text{ClAg}}}{P_{\text{BrAg}}} \quad (145)$$

et alors Br^- précipite le premier.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Marine Corps, dated January 1, 1861.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the Coast and Geodetic Survey, dated January 1, 1861.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the Smithsonian Institution, dated January 1, 1861.

$$2^{\circ}) \quad [Cl_1^-] = [Br_1^-] \cdot \frac{P_{ClAg}}{P_{BrAg}} \quad (146)$$

Br^- et Cl^- précipitent simultanément.

$$3^{\circ}) \quad [Cl_1^-] > [Br_1^-] \cdot \frac{P_{ClAg}}{P_{BrAg}} \quad (147)$$

Cl^- précipite le premier.

Les produits de solubilité des différents halogénures d'argent sont à 25°C les suivants :

$$\begin{aligned} \text{pour } ClAg &= 1,56 \cdot 10^{-10} \\ BrAg &= 7,7 \cdot 10^{-13} \\ IAg &= 1,5 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

Les rapports de ces produits de solubilité, pris deux à deux, sont les suivants :

$$\frac{P_{ClAg}}{P_{BrAg}} = 202 \# 200 \quad \text{c'est un rapport faible}$$

$$\frac{P_{BrAg}}{P_{IAg}} = 5130 \# 5000 \quad \text{rapport moyen}$$

$$\frac{P_{ClAg}}{P_{IAg}} = 1.040.000 \# 1.000.000 \quad \text{ce dernier rapport est très élevé.}$$

Etant donné ces rapports des produits de solubilité, on peut dire, à priori, que les coprécipitations les plus importantes doivent se produire surtout, pour chlorures et bromures, et en deuxième lieu avec bromures et iodures.

En utilisant les équations ci-dessus, on peut calculer les limites de concentration du deuxième halogénure qui permettent, théoriquement tout au moins, la précipitation séparée des deux halogénures.

Si l'on veut éviter la précipitation de l'halogénure d'argent le plus soluble, avant que ne soit atteint le point équivalent du premier halogénure, la concentration de l'halogénure qui précipite en second, doit être comprise entre les deux limites suivantes :

a) Concentration maxima : concentration initiale qui équilibre, dans l'équation du produit de solubilité, la concentration de Ag^+ au point équivalent de l'halogénure le plus insoluble.

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem.

2. The second part is devoted to a detailed study of the case of a single particle.

3. The third part is devoted to a study of the case of a system of particles.

4. The fourth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

5. The fifth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

6. The sixth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

7. The seventh part is devoted to a study of the case of a system of particles.

8. The eighth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

9. The ninth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

10. The tenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

11. The eleventh part is devoted to a study of the case of a system of particles.

12. The twelfth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

13. The thirteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

14. The fourteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

15. The fifteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

16. The sixteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

17. The seventeenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

18. The eighteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

19. The nineteenth part is devoted to a study of the case of a system of particles.

b) Concentration minima : concentration initiale qui permet à cet halogénure d'avoir encore un point équivalent.

Mais, pour déterminer avec précision les points équivalents des deux halogénures, il faut avoir plusieurs points situés de part et d'autre de chacun des points équivalents (zone où le deuxième halogénure ne doit pas commencer sa précipitation) afin que l'on puisse par extrapolation, déterminer le maximum de la dérivée, ou le minimum de l'inverse de la dérivée; si bien que la zone convenable pour les concentrations du deuxième halogénure est, en réalité beaucoup plus étroite que celle donnée ci-dessus.

Le calcul va être effectué successivement pour $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, $\text{I}^- + \text{Br}^-$, et $\text{I}^- + \text{Cl}^-$.

1°) $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$

Au point équivalent de BrAg , la concentration en Ag^+ sera :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,77 \cdot 10^{-7} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

A cette concentration, pour Ag^+ , $[\text{Cl}^-]$ serait égal à :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{P_{\text{ClAg}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{8,77 \cdot 10^{-7}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

La concentration minima en Cl^- est $[\text{Cl}^-] = \sqrt[2]{P_{\text{ClAg}}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$

donc :

$$1,26 \cdot 10^{-5} < [\text{Cl}^-] < 1,7 \cdot 10^{-4}$$

Ces limites sont valables pour les dosages en potentiel repéré ; mais, si l'on utilise la dérivée ou l'inverse de la dérivée, il faudra que la concentration initiale de Cl^- soit supérieure à $8 \cdot 10^{-5}$, soit sensiblement $1 \cdot 10^{-4}$.

2°) $\text{I}^- + \text{Br}^-$

Au point équivalent de IAg ,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \sqrt[2]{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,23 \cdot 10^{-8}$$

A cette concentration de Ag^+ , $[\text{Br}^-]$ serait égale à :

$$[Br^-] = \frac{P_{BrAg}}{[Ag^+]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{1,23 \cdot 10^{-8}} = 6,26 \cdot 10^{-5}$$

La concentration minima en Br^- est :

$$[Br^-] = \sqrt{P_{BrAg}} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,77 \cdot 10^{-7}$$

donc, les valeurs limites des concentrations initiales des bromures seront comprises, pour les méthodes par potentiel repéré, entre les valeurs :

$$1,23 \cdot 10^{-8} < [Br^-] < 6,26 \cdot 10^{-5}$$

En utilisant la dérivée ou l'inverse de la dérivée, les limites peuvent être calculées de la manière suivante :

Si la concentration varie d'une puissance de 10, comme $\log 10 = 1$, $\Delta E = 59 \text{ mV}$; si cette différence de potentiel est considérée comme la valeur minima, qui, de part et d'autre de chaque point équivalent ne doit pas perturber la précipitation du deuxième halogénure, les nouvelles limites seront :

$$1,23 \cdot 10^{-7} < [Br^-] < 6,26 \cdot 10^{-6}$$

3°) $I^- + Cl^-$.

Au point équivalent de IAg ,

$$[Ag^+] = 1,23 \cdot 10^{-8}.$$

A cette concentration de Ag^+ , $[Cl^-]$ est égale à :

$$[Cl^-] = \frac{P_{ClAg}}{[Ag^+]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{1,23 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

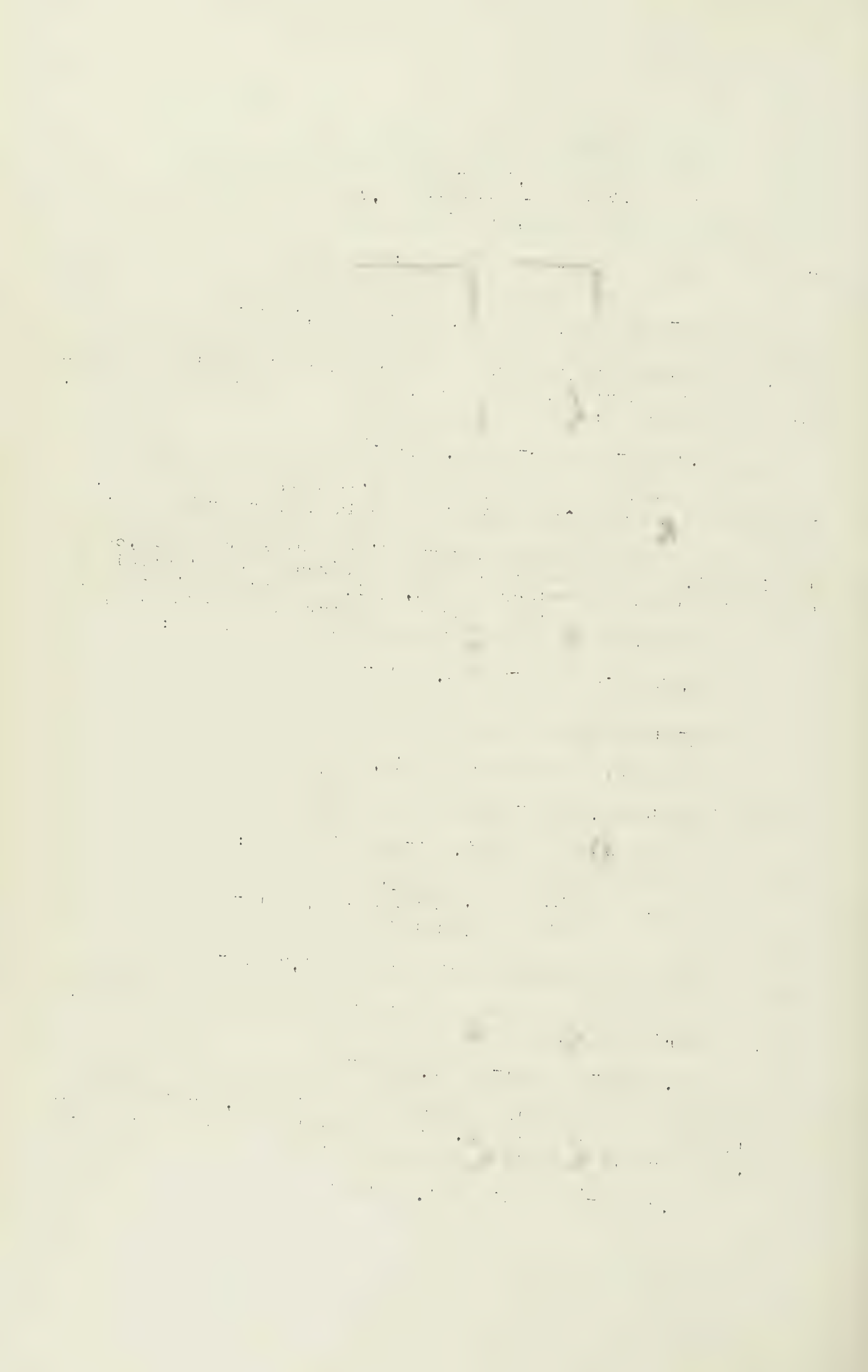
La concentration minima en Cl^- est de $1,26 \cdot 10^{-5}$.

Les limites acceptables pour les dosages des potentiels repérés sont :

$$1,26 \cdot 10^{-5} < [Cl^-] < 1,26 \cdot 10^{-2}$$

En utilisant le maximum de la dérivée, ou le minimum de l'inverse de la dérivée, et en calculant comme précédemment, les nouvelles limites sont alors :

$$1,26 \cdot 10^{-4} < [Cl^-] < 1,26 \cdot 10^{-3}$$



EN RESUME, les concentrations de l'halogénure le plus soluble seront pour les dosages par potentiels repérés à 25°C :

Cl^-/Br^-	Br^-/I^-	Cl^-/I^-
$1,3 \cdot 10^{-5}$ à $1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$ à $6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$ à $1,3 \cdot 10^{-2}$

pour les dosages par dérivée ou inverse de dérivée :

$1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$ à $0,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$
-------------------	---	---------------------------------------

EXEMPLES THEORIQUES de quelques erreurs dues à la méconnaissance des produits de solubilité.

1°) Dans le cas de Br^-/Cl^- .

1er cas : Br^- et Cl^- , sont tous deux à la concentration initiale M/100.

encore dissoute

La quantité de Cl^- précipitée au potentiel équivalent de BrAg a été calculée précédemment comme étant égale à $1,7 \cdot 10^{-4}$; la quantité précipitée est donc :

$$10^{-2} - 1,7 \cdot 10^{-4} = 98,3 \cdot 10^{-4} = 98,3 \%$$

2ème cas : Br^- et Cl^- , tous deux à M/1000

La quantité précipitée est :

$$10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-4} = 9,83 \cdot 10^{-4} = 9,83 \%$$

3ème cas : Br^- et Cl^- , tous deux à M/10.000.

La quantité initiale de Cl^- , $1 \cdot 10^{-4}$, étant inférieure à $1,7 \cdot 10^{-4}$, il n'y a théoriquement tout au moins, pas de précipitation de Cl^- en ce point.

2°) Dans le cas de I^-/Br^- .

I^- et Br^- étant tous deux à la concentration initiale M/100, la concentration de Br^- a été calculée précédemment comme étant égale à $6,26 \cdot 10^{-5}$, et la quantité précipitée est donc :

1. The first part of the report is a general
description of the project.

2. The second part is a detailed description
of the methods used.

3. The third part is a description of the
results obtained.

4. The fourth part is a discussion of the
results.

5. The fifth part is a conclusion.

6. The sixth part is a list of references.

7. The seventh part is a list of figures.

8. The eighth part is a list of tables.

9. The ninth part is a list of appendices.

10. The tenth part is a list of footnotes.

11. The eleventh part is a list of symbols.

12. The twelfth part is a list of abbreviations.

13. The thirteenth part is a list of
acknowledgments.

14. The fourteenth part is a list of
concluding remarks.

15. The fifteenth part is a list of
references.

$$10^{-2} - 6,26 \cdot 10^{-5} = 99,4 \cdot 10^{-4} = 99,4 \%$$

Dans le cas où les deux concentrations initiales seraient de M/1.000, la quantité précipitée ne serait plus que de 9,94 %, et pour M/10.000 sensiblement 1 %.

3°) Dans le cas de I^-/Cl^- .

I^- et Cl^- sont supposés tous deux à la concentration initiale de M/100. Quand le potentiel équivalent de IAg est atteint, pour qu'il y ait précipitation de chlorure d'argent, la concentration en Cl^- doit être de $1,26 \cdot 10^{-2}$. Or, la concentration initiale en Cl^- étant de $1 \cdot 10^{-2}$, Cl^- n'aura pas commencé sa précipitation au potentiel équivalent des iodures.

Il en serait de même évidemment, pour de plus grandes dilutions.

EXEMPLES EXPERIMENTAUX.

Ces exemples proviennent des expériences de BIFFL et TEZAK (296), qui, par une étude de la coagulation des solutions de mélanges de deux halogénures, nous permettent de prouver indirectement la réalité de cette règle.

Précipitant un mélange $Cl^- + Br^-$ ou $Cl^- + I^-$, à la concentration globale de $2 \cdot 10^{-4} M$, par NO_3Ag , avec NO_3K comme agent coagulant, ces auteurs ont montré que la quantité de NO_3K nécessaire pour obtenir la coagulation avant le premier point équivalent était caractéristique de l'halogénure d'argent le plus insoluble, $BrAg$ ou IAg selon le cas ; puis, après le point équivalent de l'halogénure le plus insoluble, on passe très rapidement aux valeurs correspondant à $ClAg$.

Les deux halogénures précipitent donc séparément, la concentration de Cl^- étant bien de l'ordre de 10^{-4} .

Par contre, si les deux halogènes sont I^- et Br^- , on passe graduellement du cas de I^- seul, au cas de Br^- seul, ce qui montre une précipitation simultanée des deux composants probablement sous forme de cristaux mixtes. Dans ce cas, les concentrations initialement présentes de Br^- sont donc trop importantes.

DOSAGES DES HALOGENURES AUX CONCENTRATIONS ELEVEES.

STOKES et WOOLF (247), ont montré que dans un dosage mixte ($I^+ + Cl^-$) par NO_3Ag , à des concentrations élevées, un grand excès d'ions Cl^- permettait la formation d'un complexe chloro-argentique soluble, permettant un dosage de I^- , sans interférence ; une étude mathématique a été faite par ces auteurs sur ce problème.

CONCLUSION.

Le deuxième point équivalent n'est jamais perturbé, car la concentration initiale de l'halogénure le plus insoluble est indifférente.

Par contre, le premier point équivalent peut devenir virtuel. Or, comme il y a intersection des deux courbes de précipitation, celle de l'halogénure qui précipite en premier avec celle du deuxième halogénure, il apparaît, à cette intersection, un point équivalent apparent, à potentiel variable, et d'autant plus bas que la concentration initiale du deuxième halogénure est plus grande : il ne faudrait pas prendre ce point d'intersection pour un vrai point équivalent, ce qui pourrait arriver si la courbe de précipitation n'avait pas été tracée avec grande précision, ou si, tout au moins, on n'avait pas tenu compte des concentrations initiales, relativement aux limites précédentes.

Si l'on voulait classer les différentes méthodes selon l'étendue croissante de la zone convenable pour la concentration du deuxième halogénure, on obtiendrait la série suivante :

Minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée
Maximum de la dérivée
Potentiel repéré
Produits de solubilité.

Aux fortes concentrations, le dosage de deux halogénures peut être facilité par la formation de complexes solubles, retardant la précipitation du plus soluble.

ETABLISSEMENT DES COURBES THEORIQUES

Pour analyser une courbe de précipitation expérimentale, la méthode la plus riche d'enseignements, consiste à la comparer à la courbe théorique correspondante, établie à l'aide des équations théoriques données précédemment.

Pour faciliter l'établissement de telles courbes, les quelques conseils qui seront donnés, aideront l'analyste à tracer ses premières courbes ; après une énumération du matériel nécessaire, dont la plus grande partie sera utilisée dans le tracé des courbes expérimentales, on recommandera une méthode pour le calcul de ces courbes.

A) LE MATERIEL NECESSAIRE.

Pour le calcul des différents points de la courbe, en plus d'une table de logarithme indispensable pour passer des concentrations surnageantes en ions Ag^+ aux potentiels d'électrode correspondants, l'utilisation d'une machine à calculer permettant des opérations jusqu'à des nombres de quatorze chiffres est recommandée. Les tables des carrés des nombres, et de leurs inverses, peuvent parfois rendre quelques services.

Pour le tracé des courbes, il est nécessaire, comme pour les courbes expérimentales, d'avoir à sa disposition du papier millimétré de différents formats (jaune de préférence) ; on utilisera des règles droites en plastique transparent, et différentes abaques en plastique également, de formes et de tailles différentes, afin que l'on puisse interpoler plus facilement entre les différents points des courbes de précipitation.

Pour comparer les courbes entre elles, ou pour les reproduire par transparence, il est utile de pouvoir disposer d'une table à dessin transparente (un plateau de verre sécurit que l'on éclairera par dessous).

B) LE CALCUL DES COURBES THEORIQUES.

On réunit d'abord les données nécessaires à l'utilisation de la formule fondamentale de la précipitation ; puis on effectue le calcul selon les différentes zones de la précipitation, chacune de ces zones correspondant à une équation de précipitation ; enfin, quelques conseils et exemples seront donnés sur la réalisation pratique du calcul lui-même.

• au moins si possible

1°) Les données nécessaires au calcul.

Certaines de ces données proviennent du dosage expérimental correspondant : le volume initial V_0 de la solution en titrage ainsi que sa concentration initiale C_A , les valeurs successives à donner à x , volume délivré de la solution titrante, ainsi que les concentrations successives C_B de ces solutions titrantes.

Les autres données sont les valeurs théoriques de E^0 et de RT/nF , à la température du dosage expérimental correspondant.

2°) Les différentes formules à utiliser selon les zones caractéristiques de la courbe de précipitation.

Si l'on considère le dosage X^- par Ag^+ on rencontre successivement les trois zones suivantes :

a) la courbe Ag^+ seul, car on peut considérer qu'avant la précipitation, IAg est pratiquement entièrement dissocié.

b) la courbe de précipitation avant le point équivalent.

c) la courbe de précipitation après le point équivalent.

Les formules à appliquer sont successivement les suivantes :

1) Pour la courbe Ag^+ seul :

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \log \frac{x C_B}{(V_0 + x)}$$

puisque

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \log [Ag^+]$$

et que

$$[Ag^+] = \frac{x C_B}{V_0 + x}$$

2) Pour la courbe de précipitation, avant le point équivalent, on se reporte à l'équation théorique, et l'on choisira le signe + avant la racine carrée qui figure au numérateur.

$$[Ag^+] = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 + 4 P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)}$$

Le calcul que l'on effectue à l'aide de cette équation, consiste à retrancher à la racine carrée du carré des concentrations non précipitées de l'halogénure considéré, majorées de 4 fois le produit de solubilité de l'halogénure d'argent formé, les concentrations des halogénures non précipités (telles que l'on peut les calculer en ne tenant compte que de la quantité X^- initiale et des quantités Ag^+ ajouté), puis l'on divise le tout par 2 fois le volume.

• multiplié par le volume initial 117-

Par conséquent, la principale opération est une extraction de racine carrée. Pour des produits de solubilité assez élevés, comme ceux de $ClAg$ dans l'eau, les racines carrées peuvent se calculer facilement à l'aide d'une table de logarithmes ; pour des produits de solubilité plus bas, on devra se résoudre à utiliser la méthode arithmétique ; comme les chiffres sont généralement assez longs, et comportent de nombreux zéros j'ai utilisé de façon satisfaisante la disposition suivante ;

Exemple : calcul de la racine carrée de 1,000001160

1.00000011160	1,000000055799
0000000111600000	2,0 . 0
1000000025	2,00 . 0
1159997500	2,000 . 0
1000000525	2,0000 . 0
015999697500	2,00000 . 0
14000007749	2,0000005 . 5 = 10,0000025
0199968975100	2,00000105 . 5 = 10,00000525
180000100341	etc
01996867475900	
1800001004301	
019688647159900	
18000010043901	
1688637115999	

On peut vérifier le résultat en élevant le chiffre trouvé au carré à l'aide d'une machine à calculer.

NOTE : Dans le cas ci-dessus, on pouvait effectuer le calcul approché suivant, puisque

$$\sqrt{1 + x} \approx 1 + \frac{x}{2}$$

donc :

$$\sqrt{1,000001160} = 1 + \frac{0,000001160}{2} = 1,000000558$$

Le calcul sera facilité si l'on choisi de préférence le volume initial V_0 , comme étant une puissance de 10, et pour la solution titrante, des concentrations C_B suffisamment élevées pour que x soit négligeable devant V^0 , afin que l'on puisse écrire :

$$V_0 + x \approx V^0$$

Lorsque les concentrations surnageantes en ions Ag^+ auront été ainsi déterminées, on en déduira facilement les potentiels correspondants, par l'équation habituelle :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log [Ag^+]$$

3) Pour la courbe de précipitation après le point équivalent, on peut utiliser l'équation générale en mettant encore le signe + avant le symbole de la racine carrée, mais plus simplement, sachant que ces courbes sont symétriques par rapport au point équivalent(1) on calculera la valeur des points qui suivent le point équivalent, à partir des différences de potentiels qui séparent chaque point symétrique du point considéré et le point équivalent. Cependant, si le calcul est fait par application de la formule, on dispose avec la deuxième méthode préconisée, d'un moyen de contrôle de l'exactitude des calculs.

L'utilisation des chiffres ainsi calculés est faite comme on le ferait de chiffres expérimentaux ; on notera que, dans le cas des courbes théoriques, la moindre irrégularité non explicable théoriquement (par exemple, début de précipitation du deuxième halogénure) devra être recherchée dans une erreur de calcul.

NOTE : Au point équivalent théorique, la concentration en ions Ag^+ surnageants est bien entendu :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{P}$$

Si la courbe expérimentale et la courbe théorique sont superposables, c'est que le produit de solubilité est le même dans les deux courbes ; par conséquent, en comparant les potentiels équivalents des courbes théoriques et expérimentales, on pourra calculer le décalage des potentiels (du au potentiel de jonction...) qui permet de passer des valeurs théoriques aux valeurs expérimentales.

La concentration en ions Ag^+ au point de début de précipitation est facilement calculable, connaissant le produit de solubilité et la concentration initiale, puisque en ce point :

$$[\text{X}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = P_{\text{XAg}}$$

On donnera un exemple de calcul qui pourra servir de modèle :

Dosage théorique n° 70 Dosage de Cl^- en solvant 98 % acétonique

Données initiales : Prise d'essai = $1 \cdot 10^{-6}$

Concentration initiale = $1 \cdot 10^{-4}$

Volume initial = 10^{-2} litre

Produit de solubilité = $2,90 \cdot 10^{-17}$ à 20°C

Calcul du point $0,9 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = xC_B$

1°) Calcul de la concentration surnageante en ions Ag^+ .

La formule est la suivante :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{-(10^{-2} \cdot 10^{-4} - 0,9 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}) + \sqrt{(10^{-2} \cdot 10^{-4} - 0,9 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 2,90 \cdot 10^{-17}}}{2 \cdot 10^{-2}}$$

(1) si l'effet de dilution est négligeable.

La suite du calcul

$$|Ag^+| = \frac{-(1.10^{-6}-0,9.10^{-6}) + \sqrt{(1.10^{-6}-0,9.10^{-6})^2 + 11,60.10^{-17}.10^{-4}}}{2.10^{-2}}$$

ou

$$|Ag^+| = \frac{-0,1.10^{-6} + \sqrt{(0,1.10^{-6})^2 + 11,60.10^{-17}.10^{-4}}}{2.10^{-2}}$$

ou

$$|Ag^+| = \frac{-1.10^{-7} + \sqrt{(1.10^{-7})^2 + 11,60.10^{-21}}}{2.10^{-2}}$$

ou

$$|Ag^+| = \frac{-1.10^{-7} + \sqrt{1.10^{-14} + 11,60.10^{-17}}}{2}$$

ou

$$|Ag^+| = 10^{-5} \cdot \frac{-1 + \sqrt{1+11,60.10^{-7}}}{2}$$

ou

$$|Ag^+| = 10^{-5} \cdot \frac{-1 + \sqrt{1+0,1160.10^{-5}}}{2}$$

Finalement, la concentration en ions Ag^+ en ce point est donnée par la formule :

$$|Ag^+| = 10^{-5} \cdot \frac{-1 + \sqrt{1,000001160}}{2}$$

La racine carrée de 1,000001160 est égale à 1,00000055799

Donc :

$$|Ag^+| = 10^{-5} \frac{-1+1,000000558}{2} = 10^{-5} \frac{0,000000558}{2} = 10^{-5}.10^{-6}.0,279$$

soit :

$$|Ag^+| = 2,79.10^{-12}$$

2°) Calcul du potentiel d'électrode correspondant.

La formule à utiliser est :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \log |Ag^{+}|$$

Les données numériques nécessaires étant :

$$\log |Ag^{+}| = \log 2,79 \cdot 10^{-12} = 0,44560 - 12$$

$$\frac{RT}{nF} = 58,16 \text{ (les potentiels étant exprimés en millivolts)}$$

$$E^{\circ} = +556,2 \text{ mv}$$

Par conséquent :

$$E = +556,2 \text{ mv} + 58,16 \cdot (-12) + 58,16 \cdot 0,44560$$

$$E = +556,2 \text{ mv} - 697,9 \text{ mv} + 25,92 \text{ mv}$$

$$E = -141,7 \text{ mv} + 25,9 = -115,8 \text{ mv}$$

Le décalage expérimental qui a été relevé entre les valeurs théoriques et expérimentales étant de +130 mv, le résultat théorique transposé à l'échelle des résultats expérimentaux, donne donc la valeur suivante :

$$E = -115,8 \text{ mv} + 130 \text{ mv} = +14,2 \text{ mv}$$

CONCLUSION.

L'établissement des courbes théoriques ne conduit pas à l'utilisation de matériel onéreux ; les calculs que l'on doit effectuer sont simples, mais demandent une attention soutenue ; un des points de la courbe ayant été calculé, les opérations suivantes seront plus faciles, puisque l'on disposera déjà d'un point de comparaison quant à l'ordre de grandeur des chiffres à déterminer.

CALCUL DES PRODUITS DE SOLUBILITE DES
COURBES DE PRECIPITATION EXPERIMENTALES

Ce calcul a un double intérêt :

1°) Il permet d'abord de calculer la valeur du produit de solubilité expérimental dont la connaissance est nécessaire au tracé de la courbe théorique correspondante.

2°) C'est en même temps une nouvelle méthode de mesure des produits de solubilité des halogénures d'argent, méthode qui est généralisable à tous les sels précipitables.

Dans ce chapitre, plusieurs formules seront données, qui dérivent toutes de l'équation fondamentale de la précipitation, à l'exception de la formule calculant le produit de solubilité à partir de la valeur de la dérivée au point équivalent par application de la formule de HAHN et KLOCKMANN ; chacune de ces formules correspond à un cas particulier ; on peut cependant les réunir dans l'un ou l'autre des trois groupes suivants ;

1°) Formule de HAHN et KLOCKMANN à partir de la dérivée au point équivalent.

2°) Groupe des formules appliquant directement l'équation théorique.

3°) Groupe des formules comparant deux points homologues pris sur deux courbes différentes, dont l'une est parfaitement connue.

Après une étude portant sur chacun de ces groupes, la discussion de l'intérêt relatif des formules établies, servira de conclusion.

1°) FORMULE DE HAHN ET BLOCKMANN (374).

1°) Le raisonnement mathématique repose sur les trois bases suivantes :

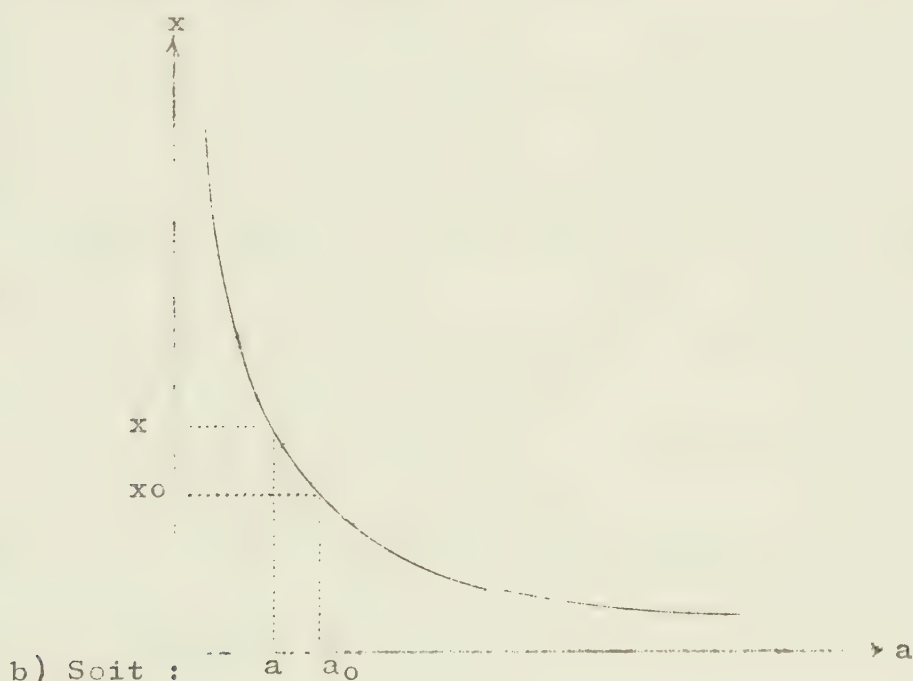
a) Si x est la concentration de la solution en ions X^- et a , la concentration en ions Ag^+ , au point équivalent, les concentrations seront :

$$x_0 = a_0 = \sqrt{P_{XAg}}$$

et en tout point de la courbe de précipitation :

$$\boxed{x \cdot a = a_0^2 = P} \quad (1)$$

équation illustrée par la figure ci-après.



$$\boxed{v = x - a} \quad (2)$$

qui tend vers zéro comme $a \rightarrow a_0$; mais remarquons que (2) peut s'écrire :

$$v = (x - x_0) + (a_0 - a)$$

dans cette équation, v représentent ~~est~~ la quantité d'ions Ag^+ ajoutés à la solution, puisque $a_0 - a$ est l'augmentation de la concentration des ions Ag^+ , à laquelle s'ajoute la quantité d'ions X^- précipitée dans XAg .

c) Enfin la variation de la concentration en ions Ag^+ de la solution modifie les potentiels de l'électrode, mesurés dans la relation :

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \log a \quad (3)$$

2°) Le calcul est le suivant :

En portant (1) dans (2)

$$\frac{a_0^2}{a} = a + v \quad \text{ou}$$

$$a_0^2 = a^2 + a v \quad (4)$$

En différentiant par rapport à v , et en remarquant que $a_0 = \text{cte}$

$$2 a da + v da + a dv = 0 \quad \text{ou}$$

$$\frac{da}{dv} = - \frac{a}{2a + v} \quad (5)$$

En différentiant (3) par rapport à v

$$\frac{dE}{dv} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dv}$$

d'où en introduisant (5)

$$\frac{dE}{dv} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{a}{2a + v} = - \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{2a + v}$$

au point équivalent

$$a = a_0 \quad \text{et} \quad v = 0$$

d'où :

$$a_o = - \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{dE/dv} = \frac{Cte}{dE/dv}$$

en $\frac{\text{mole}}{\text{volt/cm}^3}$

et par conséquent :

$$P = a_o^2 = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{dE/dv} \right)^2$$

$$= \left(\frac{Cte}{dE/dv} \right)^2$$

A chaque température, la valeur de la constante sera donnée par le tableau des valeurs de $2,30259 \frac{RT}{nF}$ cité en fin de chapitre de thermodynamique, d'après DUMOND et COHEN. On n'oubliera pas de diviser par 2,3, car les calculs faits supposent des logarithmes népériens.

Ainsi, à 20°, la valeur de la constante est de 12.6 environ. HAHN et KLOCKMAN ont déterminé la valeur maxima que ΔE mv pouvait avoir, sans que l'approximation ainsi faite, en passant de dE à ΔE , ne soit trop sensible sur le calcul de a_o , donc de P .

Selon la valeur donnée à ΔE mv, les valeurs de cette constante sont expérimentalement les suivantes :

ΔE mv	19,65	10	5,03	2,52	1,26	0,63
Cte	12,281	12,512	12,573	12,590	12,595	12,594

Donc, pour HAHN et KLOCKMAN, ΔE mv doit être ≤ 5 mv.

Application numérique.

A titre de vérification, l'équation de HAHN et KLOCKMAN a été appliquée aux chiffres calculés dans l'équation théorique de précipitation, correspondant à un dosage $Cl^- 10^{-4}N$ par $Ag^+ 10^{-2}N$, dans un volume initial de 10 cm³, P_{ClAg} étant égal à $1,56 \cdot 10^{-10}$.

Les données nécessaires à l'application du calcul de HAHN et KLOCKMAN sont les suivantes :

pour Ag^+ ajouté = $0,09 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$ $E = +255,7$ mv
mais au point équivalent = $0,10 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$ $E = +265,7$ mv.

$$^2(\frac{4}{m_3 a}) - ^4(\frac{1}{m_3 a})$$

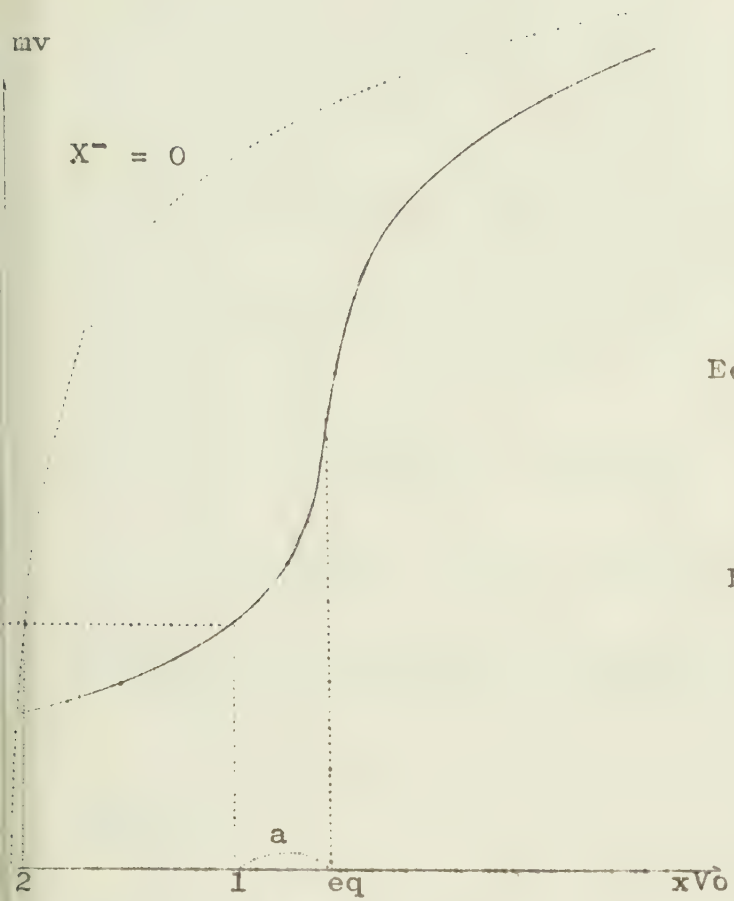


Fig. (17a)

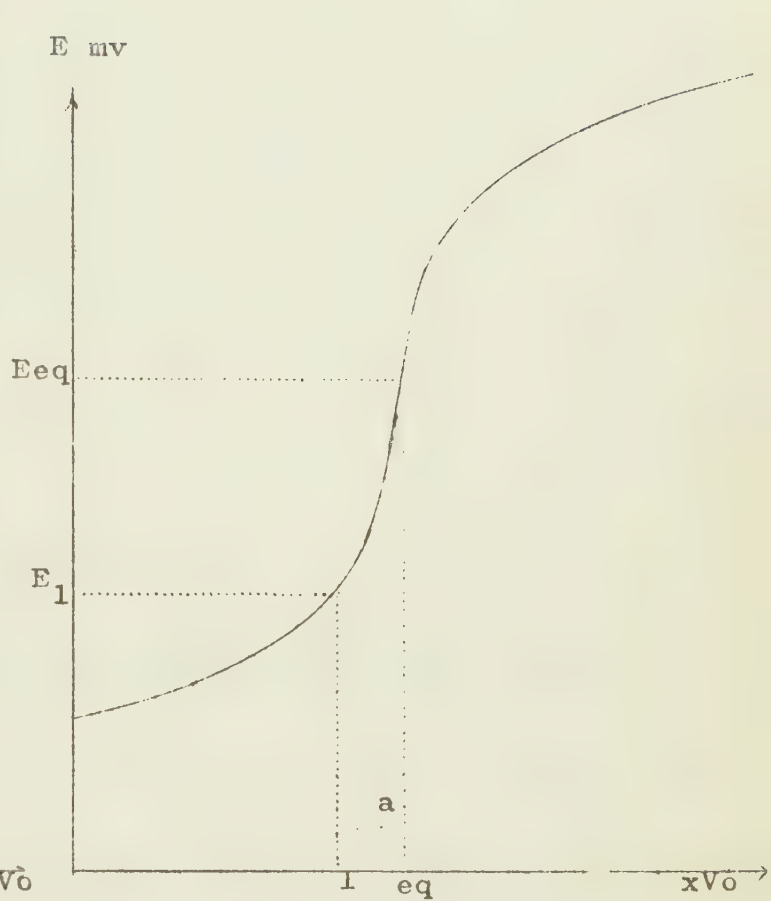


Fig. (17b)

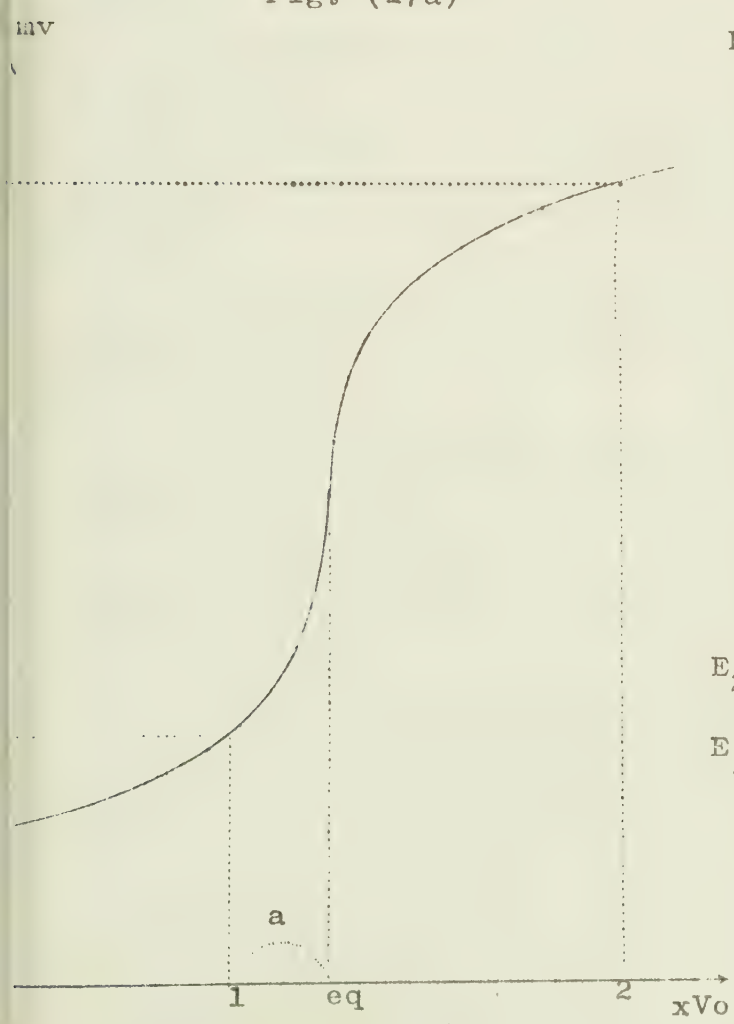


Fig. (17c)

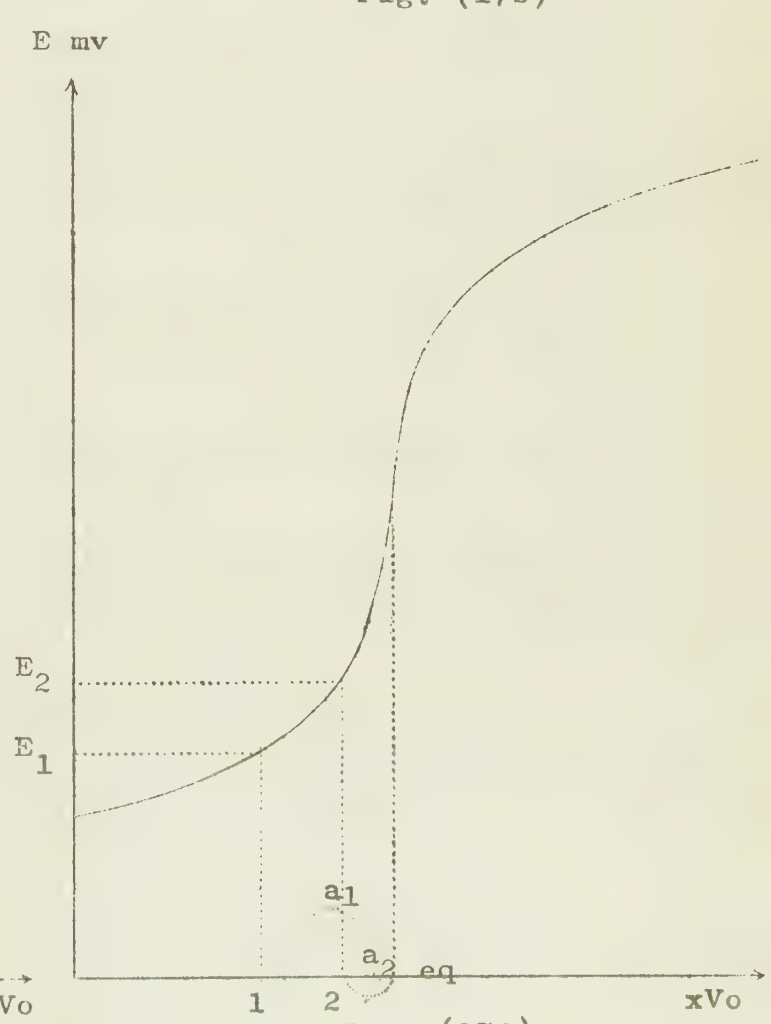


Fig. (17d)

Calcul : $\Delta E = 10 \text{ mv}$
 $dq = 1.10^{-7}$ dans 10 cm³ de solution ou
 $= 1.10^{-5}$ pour 1000 cm³ de solution.

$$\text{d'où } \frac{\Delta E}{dq} = \frac{10}{1.10^{-5}} = 10^6$$

$$P_{XAg} = \left[\frac{12.512}{10^6} \right]^2 = (1.2512)^2 10^{-10} = 1,5655.10^{-10}$$

Le résultat est donc très satisfaisant.

II°) GROUPE DES FORMULES APPLIQUANT DIRECTEMENT L'EQUATION THEORIQUE.

Les quatre applications faites, correspondent aux différents cas suivants :

1) On connaît la concentration en ions Ag^+ surnageants, au point choisi de la courbe de précipitation.

2) On connaît le potentiel au point équivalent et le potentiel au point choisi de la courbe de précipitation.

3) On connaît le potentiel en un point quelconque de la courbe et en un point en excès d'ions Ag^+ , suffisamment éloigné du point équivalent pour que la quantité d'ions Ag^+ précipités, puisse être négligée.

4) On connaît les potentiels en deux points de la courbe dont la position relativement à celle du point équivalent est exactement connue.

1°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant Ag^+ , au point considéré de la courbe.

On transforme l'équation théorique de précipitation afin d'exprimer P_{XAg} en fonction de la concentration surnageante en ce point ; puis on donnera à titre d'exemple, une application numérique. Ce cas est représenté par la figure (17a).

a) Transformation de l'équation fondamentale.

Soit 1 le point considéré ; en ce point, la concentration en ions Ag^+ surnageants est $|B^+|$.

L'équation fondamentale est la suivante :

$$|B^+| = \frac{-(V_0 C_A - x C_B) + \sqrt{(V_0 C_A - x C_B)^2 + 4 P_{AB} (V_0 + x)^2}}{2 (V_0 + x)}$$

En écrivant que :

$$V_0 C_A - x C_B = a$$

et en se plaçant dans des conditions telles que :

$$V_0 + x \approx V_0$$

l'équation devient :

$$|B^+| = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4 P_{AB} V_0^2}}{2 \cdot V_0}$$

ou

$$|B^+| \cdot V_0 = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4 P_{AB} V_0^2}}{2}$$

$$2 \cdot |B^+| \cdot V_0 = -a + \sqrt{a^2 + 4 P_{AB} V_0^2}$$

en élevant au carré de part et d'autre, après avoir isolé la racine carrée :

$$(2 \cdot |B^+| \cdot V_0 + a)^2 = a^2 + 4 P_{AB} V_0^2$$

ou

$$(2 \cdot |B^+| \cdot V_0 + a)^2 - a^2 = 4 P_{AB} V_0^2$$

$$P_{AB} V_0^2 = \frac{(2 \cdot |B^+| V_0 + a)^2 - a^2}{4}$$

soit finalement :

$$P = \frac{(2 |B^+| V_0 + a)^2 - a^2}{4 V_0^2}$$

ou

$$P = |B^+| \left[|B^+| + \frac{a}{V_0} \right]$$

Le même résultat peut être obtenu beaucoup plus simplement en partant de l'équation définissant $|B^+|$.

$$|B^{+2}| + \frac{V^0 C_A - x C_B}{V^0 + x} |B^+| - P_{AB} = 0 \quad (62)$$

d'où l'on tire immédiatement P_{AB} .

b) Exemple numérique. Courbe théorique avec $P_{ClAg} = 1.10^{-10}$

Les données sont les suivantes :

$$\begin{aligned} |B^+| &= 0,618.10^{-5} \text{ Ag}^+ \\ a &= 1.10^{-5}.10^{-2} \text{ avec } V^0 = 10^{-2} \\ &C_A = 2.10^{-5} \end{aligned}$$

Par conséquent, dans ce dosage

$$V^0 C_A = 2.10^{-7}$$

quant à x , il est égal à $0,1 \text{ cm}^3 \text{ Ag}^+ \text{ N}/1000$ soit $x = 1.10^{-7}$.

Le calcul est le suivant :

$$P = 0,618.10^{-5} (0,618.10^{-5} + \frac{1.10^{-7}}{10^{-2}})$$

$$P = 0,618.1,618.10^{-10} \approx 1,0044.10^{-10}$$

2°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant le potentiel au point équivalent et le potentiel au point considéré de la courbe de précipitation.

Après transformation de la courbe théorique de précipitation, on donnera un exemple numérique ; ce cas est représenté sur la fig. (17b).

a) Transformation de l'équation fondamentale.

Au point équivalent,

$$E_{eq} = E^0 + RT/nF \cdot \log \sqrt{P}$$

et au point 1,

$$E_1 = E^0 + RT/nF \cdot \log \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4 P V^0}}{2 V^0}$$

Par conséquent :

$$E_{eq} - E_1 = \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{\frac{\sqrt{P}}{-a + \sqrt{a^2 + 4P V_0^2}}}{2 V_0}$$

ou

$$\frac{E_{eq} - E_1}{RT/nF} = \log \frac{\frac{\sqrt{P}}{-a + \sqrt{a^2 + 4P V_0^2}}}{2 V_0}$$

ou

$$\exp_{10} \left[\frac{E_{eq} - E_1}{RT/nF} \right] = \frac{\frac{\sqrt{P}}{-a + \sqrt{a^2 + 4P V_0^2}}}{2 V_0}$$

ou encore :

$$\frac{1}{2} \exp_{10} \left[\frac{E_{eq} - E_1}{RT/nF} \right] \cdot \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P V_0^2}}{V_0} = \sqrt{P}$$

soit :

$$\alpha = \frac{1}{2} \exp_{10} \frac{E_{eq} - E_1}{RT/nF}$$

d'où

$$\alpha \cdot \left[\frac{-a}{V_0} + \sqrt{\frac{a^2}{V_0^2} + 4P} \right] = \sqrt{P}$$

soit

$$c = \frac{a}{V_0}$$

d'où

$$\alpha \cdot (-c + \sqrt{c^2 + 4P}) = \sqrt{P}$$

ou

$$\alpha \sqrt{c^2 + 4P} = \sqrt{P} + \alpha c$$

3

3

3

3

3

3

3

3

ou

$$\sqrt{c^2 + 4P} = \frac{\sqrt{P}}{\alpha} + c$$

En élevant au carré de part et d'autre :

$$\cancel{4} P = \frac{P}{\alpha^2} + 2 \left(\frac{\sqrt{P}}{\alpha} \cdot c \right) \cancel{\alpha}$$

ou

$$4 P - \frac{P}{\alpha^2} - 2 \frac{\sqrt{P}}{\alpha} \cdot c = 0$$

ou

$$P \left(4 - \frac{1}{\alpha^2} \right) - \frac{2 \cdot c}{\alpha} \cdot \sqrt{P} = 0$$

ou encore :

$$\sqrt{P} \left(\sqrt{P \left(4 - \frac{1}{\alpha^2} \right)} - \frac{2c}{\alpha} \right) = 0$$

Cette équation a deux racines, l'une étant $\sqrt{P} = 0$, qui ne peut être évidemment retenue ; l'autre racine est la suivante :

$$\sqrt{P \left(4 - \frac{1}{\alpha^2} \right)} - \frac{2c}{\alpha} = 0$$

en extrayant $\sqrt{P}$ de cette équation, on a :

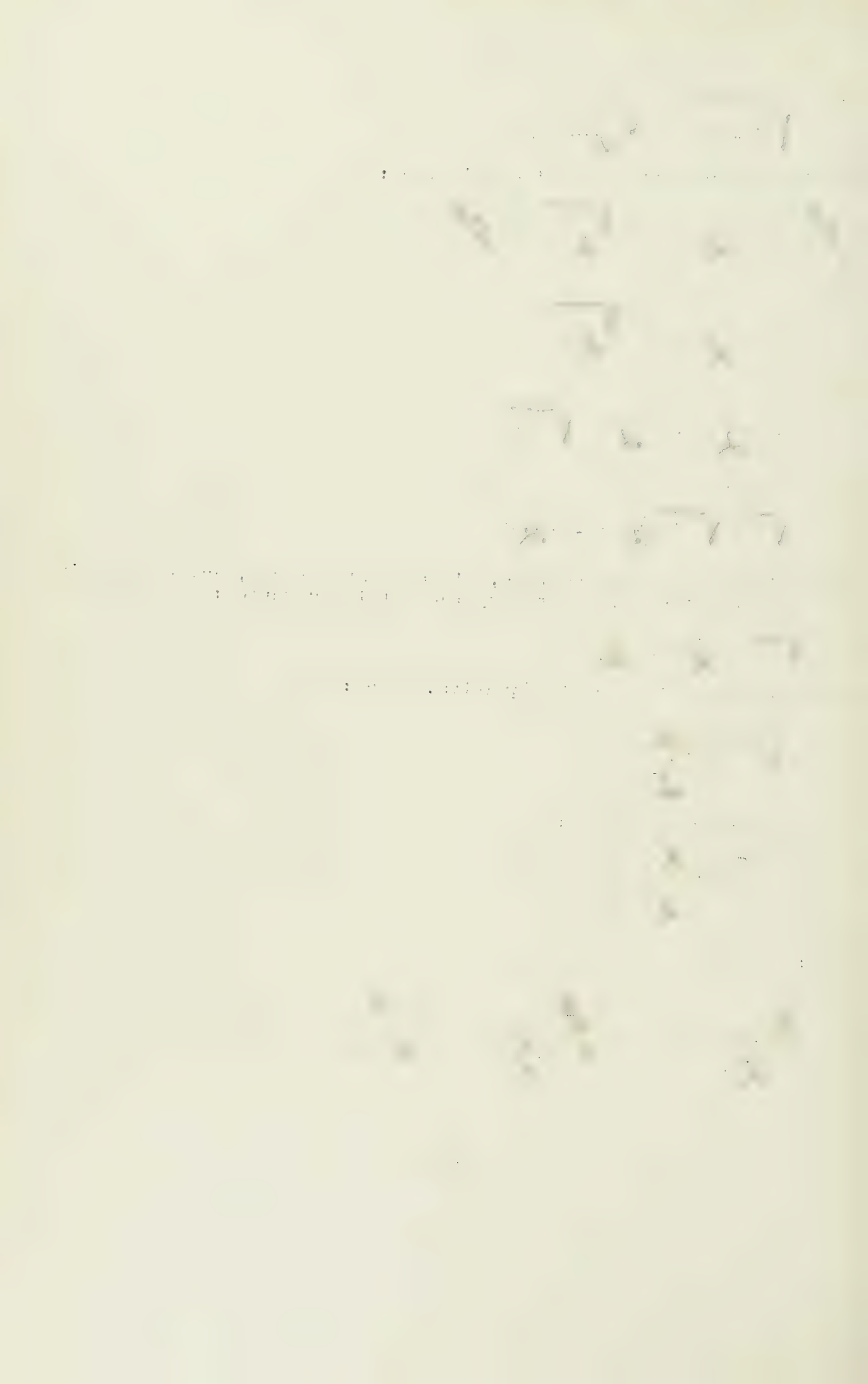
$$\sqrt{P} = \frac{2c/\alpha}{4 - \frac{1}{\alpha^2}}$$

et en élevant au carré :

$$P = \left[\frac{2c/\alpha}{4 - \frac{1}{\alpha^2}} \right]^2$$

Or :

$$\frac{\frac{2c}{\alpha}}{4 - \frac{1}{\alpha^2}} = \frac{\frac{2c \cdot \alpha^2}{\alpha}}{4\alpha^2 - \frac{\alpha^2}{\alpha^2}} = \frac{2c \cdot \alpha}{4\alpha^2 - 1}$$



d'où

$$P = \left[\frac{2c \cdot \mathcal{L}}{4\mathcal{L}^2 - 1} \right]^2$$

et en remplaçant c et $\mathcal{L}$ par leur valeur correspondante, et en écrivant $E_{eq} - E_1 = \Delta E$,

$$P = \left[\frac{2(a/V_0) \cdot 10^{\exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nf}}}{4(\frac{1}{2})^2 \left(\exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nf} \right)^2 - 1} \right]^2$$

ou

$$P = \left[\frac{(a/V_0) \cdot \exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nF}}{\left(\exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nF} \right)^2 - 1} \right]^2$$

b) Exemple numérique : Dosage théorique.

Les données sont les suivantes :

$$\begin{aligned} C_A &= 10^{-4} \text{ Cl}^- \\ V_0 C_A - x C_B &= 1 \cdot 10^{-5} \\ V_0 &= 10^{-2} \\ E_{eq} - E_1 &= 10 \text{ mV} \\ RT/nF &= 59 \end{aligned}$$

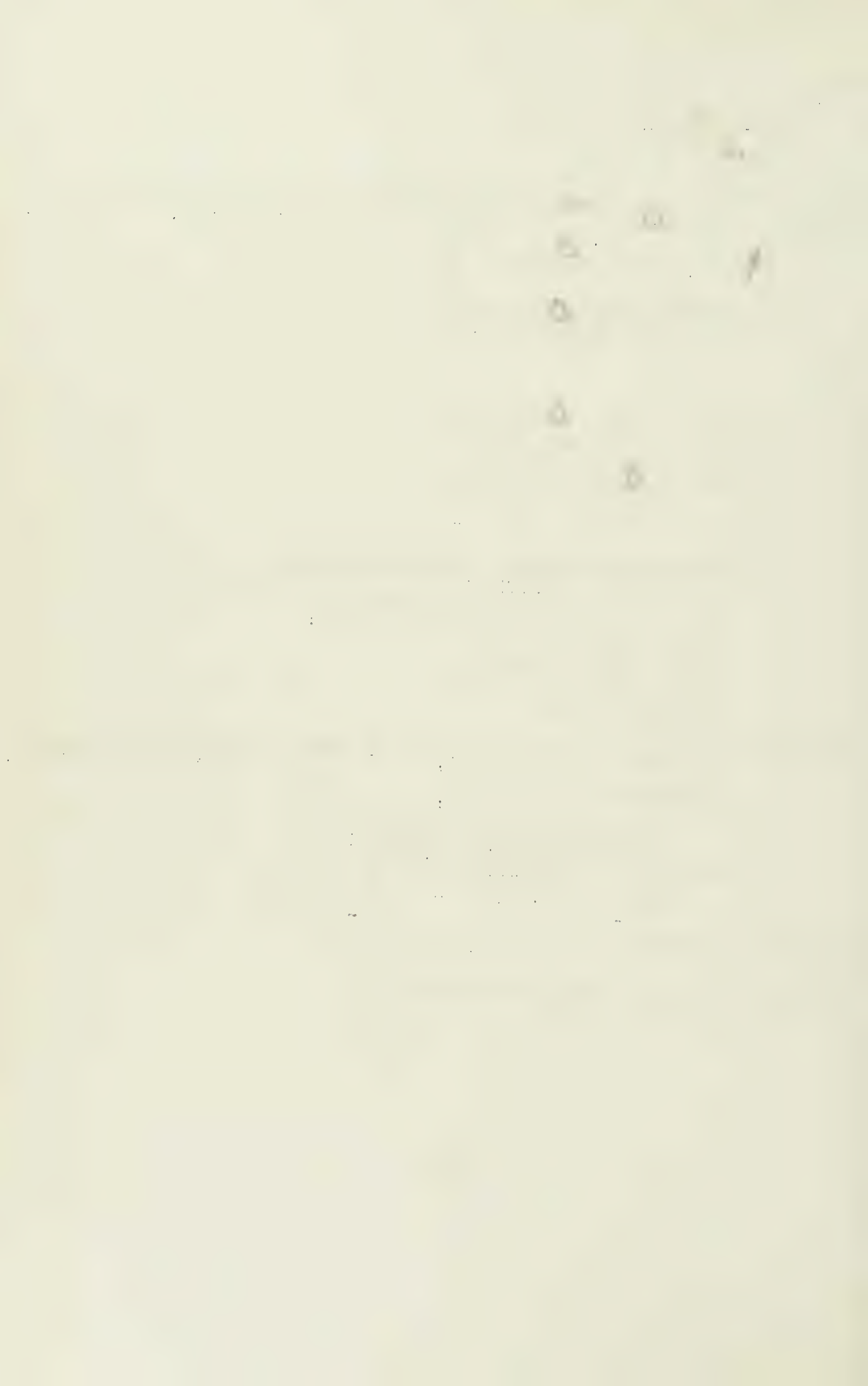
(On sait que P_{ClAg} est égal à $1,56 \cdot 10^{-10}$ dans cet exemple théorique)

L'équation est donc :

$$P_{ClAg} = \left[\frac{(1 \cdot 10^{-7} / 10^{-2}) \cdot 1,4774}{(1,4774)^2 - 1} \right]^2$$

avec comme résultat $1,545 \cdot 10^{-10} = P_{ClAg}$

Le calcul est donc très satisfaisant.



3°) Calcul du produit de solubilité XAg en titrage, connaissant les potentiels en un point de la courbe, et en un autre point nettement en excès d'ions Ag⁺.

Ce cas est illustré par la fig. (17c) ; on prendra par exemple comme point en excès d'ions Ag⁺ le point 2 tel que :

$$xC_B = b(VoC_A)$$

Dans ces conditions on peut écrire :

$$E_2 = E^0 + RT.nF.log b(VoC_A)$$

et

$$E_1 = E^0 + RT/nF.log \frac{(VoC_A - xC_B) + \sqrt{(VoC_A - xC_B)^2 + 4P Vo^2}}{2.V^0}$$

soit, a, la quantité (VoC_A - xC_B) ; en soustrayant les deux équations précédentes :

$$\frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = log.b(VoC_A) - log. \frac{a + \sqrt{a^2 + 4P.Vo^2}}{2 V^0}$$

ou

$$\frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = log. \frac{bVoC_A.2 V^0}{a + \sqrt{a^2 + 4P.Vo^2}}$$

ou

$$antilog \frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = \frac{b.VoC_A.2 Vo}{a + \sqrt{a^2 + 4P.Vo^2}}$$

$$posons antilog \frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = \alpha$$

l'équation peut s'écrire, tout en transformant :

$$\frac{a + \sqrt{a^2 + 4P.Vo^2}}{b.VoC_A.2 Vo} = 1/\alpha$$

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

ou

$$\frac{\sqrt{a^2 + 4P \cdot V_o^2}}{b \cdot V_o C_A \cdot 2V_o} = \frac{1}{\alpha} - \frac{a}{2V_o C_A \cdot 2V_o}$$

ou

$$\sqrt{a^2 + 4P \cdot V_o^2} = \left[\frac{b \cdot V_o C_A \cdot 2V_o}{\alpha} - a \right]$$

ou

$$a^2 + 4P V_o^2 = \left[\frac{b \cdot V_o C_A \cdot 2V_o}{\alpha} - a \right]^2$$

d'où

$$4P \cdot V_o^2 = \left[\frac{b \cdot V_o C_A \cdot 2V_o}{\alpha} - a \right]^2 - a^2$$

et finalement :

$$P = \frac{1}{4 \cdot V_o^2} \left[\left| \frac{b \cdot V_o C_A \cdot 2V_o}{\alpha} - a \right|^2 - a^2 \right]$$

Exemple numérique : Dosage théorique.

Les données sont les suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} C_A = 10^{-4} \\ V_o = 10^{-2} \end{array} \right\} \text{ d'où } V_o C_A = 10^{-6}$$

Premier point choisi : $a = 0,9 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}$, correspondant au potentiel +269,1 mv.

Deuxième point choisi : $x C_B = 2 \cdot 10^{-6}$, soit deux fois la quantité nécessaire pour atteindre le point équivalent théorique ; le potentiel correspondant est : +327,1 mv.

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

La valeur de $RT/nF = 57,5$
 (On sait que cette courbe théorique a été construite en prenant comme valeur pour $P_{ClAg} = 2 \cdot 10^{-10}$).

En introduisant dans l'équation précédente les valeurs numériques correspondantes, on obtient l'expression suivante :

$$P = \frac{1}{4 \cdot 10^{-4}} \left[\left[\frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{10} - 10^{-7} \right]^2 - \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} \right]$$

Cette équation conduit à un produit de solubilité égal à $1,884 \cdot 10^{-10}$.

Cette méthode est donc satisfaisante.

4°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, connaissant les potentiels en deux points de la courbe dont la position par rapport au point équivalent est exactement connue.

Ce cas est représenté par la fig. (17d) ; après établissement de la formule correspondante, à l'aide des équations théoriques, on donnera un exemple numérique.

a) Etablissement de l'équation correspondante.

Soit 1 et 2, les points choisis ; nous supposons que pour le premier point, $VoC_A - x_1 C_B = a_1$

et pour le deuxième point, $VoC_A - x_2 C_B = a_2$.

Ecrivons que

$$a_2 = \beta a_1$$

et que

$$\text{antilog} \frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = \alpha$$

E_1 et E_2 étant les potentiels d'électrode correspondant respectivement aux points 1 et 2.

En partant de l'équation fondamentale de la précipitation, on peut écrire :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \left[\log \frac{-a_2 + \sqrt{(a_2)^2 + 4P \cdot Vo^2}}{2 Vo} - \log \frac{-a_1 + \sqrt{(a_1)^2 + 4P \cdot Vo^2}}{2 Vo} \right]$$

ou

$$\frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = \log \frac{-a_2 + \sqrt{(a_2)^2 + 4P.V_0^2}}{-a_1 + \sqrt{(a_1)^2 + 4P.V_0^2}}$$

ou, puisque $a_2 = \beta a_1$

$$\frac{E_2 - E_1}{RT/nF} = \log \frac{-\beta a_1 + \sqrt{(\beta a_1)^2 + 4P.V_0^2}}{-a_1 + \sqrt{(a_1)^2 + 4P.V_0^2}}$$

et

$$\alpha = \frac{-\beta a_1 + \sqrt{(\beta a_1)^2 + 4P.V_0^2}}{-a_1 + \sqrt{(a_1)^2 + 4P.V_0^2}}$$

On peut sortir P de cette expression, en effectuant le calcul de la manière suivante :

$$\alpha a_1 + \alpha \sqrt{(a_1)^2 + 4P.V_0^2} = -\beta a_1 + \sqrt{(\beta a_1)^2 + 4P.V_0^2}$$

ou

$$-\alpha a_1 + \beta a_1 = \sqrt{(\beta a_1)^2 + 4P.V_0^2} - \alpha \sqrt{(a_1)^2 + 4P.V_0^2}$$

ou

$$-\alpha a_1 + \beta a_1 = \sqrt{(\beta a_1)^2 + 4P.V_0^2} - \sqrt{(\alpha a_1)^2 + 4P.V_0^2}$$

En élevant au carré et en simplifiant :

$$-2a_1^2 \alpha \beta = 4P.V_0^2 + 4P.V_0^2 - 2 \sqrt{a_1^2 \beta^2 + 4P.V_0^2} \cdot \sqrt{a_1^2 \alpha^2 + 4P.V_0^2}$$

et en ne gardant d'un côté de l'égalité que la partie sous le signe $\sqrt{\quad}$
et puisque $\sqrt{x} \cdot \sqrt{y} = \sqrt{xy}$

$$4P.V_0^2(1 + \alpha^2) + 2a_1^2 \alpha \beta = 2 \sqrt{a_1^4 \alpha^2 \beta^2 + 4a_1^2 \alpha^2 \beta^2 V_0^2 + 4a_1^2 \alpha^2 V_0^2 P + 16P^2 \alpha^2 V_0^4}$$

En élevant à nouveau au carré de part et d'autre, et en développant, on obtient l'égalité suivante :

$$16P^2 V_0^4 + 16P^2.V_0^4 \alpha^4 + 32P.V_0^2 \alpha^2 + 4a_1^4 \alpha^2 \beta^2 + 16P.V_0^2 a_1^2 \alpha^3 a_1 \beta = 4(\sqrt{\quad})^2$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

1. Double of each of the above is the same as the above.

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

2. The above is the same as the above.

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

3. The above is the same as the above.

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d^3}{dt^3}$$

En simplifiant et en ordonnant, on arrive à l'équation suivante :

$$P^2(16V_0^4 + 16\alpha^4 V_0^4 + 32\alpha^2 P V_0^4 - 64\alpha^2 V_0^4) + P(16a_1^2 \alpha^2 P V_0^2 + 16a_1^2 \alpha^2 P V_0^2 - 16a_1^2 \alpha^2 P^2 V_0^2 - 16a_1^2 \alpha^2 V_0^2) = 0$$

Cette équation du deuxième degré, a deux racines, dont la première $P = 0$, est physiquement inacceptable ; la seconde est la suivante :

$$P = - \frac{a_1^2 \alpha^2 P V_0^2 + a_1^2 \alpha^2 P V_0^2 - a_1^2 \alpha^2 P^2 V_0^2 - a_1^2 \alpha^2 V_0^2}{V_0^4 (1 - 2\alpha^2 + \alpha^4)}$$

ou encore

$$P = \frac{a_1^2 \alpha^2 (1 + P^2) - P(1 + \alpha^2)}{V_0^2 (1 - \alpha^2)^2}$$

qui peut aussi s'écrire :

$$P = \frac{a_1^2}{V_0^4} \cdot \frac{\alpha(\alpha - P)(1 - \alpha P)}{(1 - \alpha^2)^2}$$

b) Calcul numérique : Dosage théorique.

Les données sont les suivantes :

$$C_A = 10^{-4}$$

$$V_0 = 10^{-2}$$

$$RT/nF = 57,5$$

Premier point choisi pour $2 \cdot 10^{-7}$, avec $E_1 = +233,7$ mv

Deuxième point pour $8 \cdot 10^{-7}$ avec $E = +261,4$ mv.

La quantité restant à additionner au deuxième point, pour atteindre le point équivalent, est : $a_2 = 8 \cdot 10^{-7}$; P est égal à 0,25 et α a pour valeur 3,03206.

(On sait par construction que le produit de solubilité théorique est égal à $2 \cdot 10^{-10}$).

1911

Received of the Treasurer of the Board of Education

the sum of \$100.00 for the year 1911

for the year 1911

100.00

100.00

100.00

Received of the Treasurer of the Board of Education
the sum of \$100.00 for the year 1911
for the year 1911

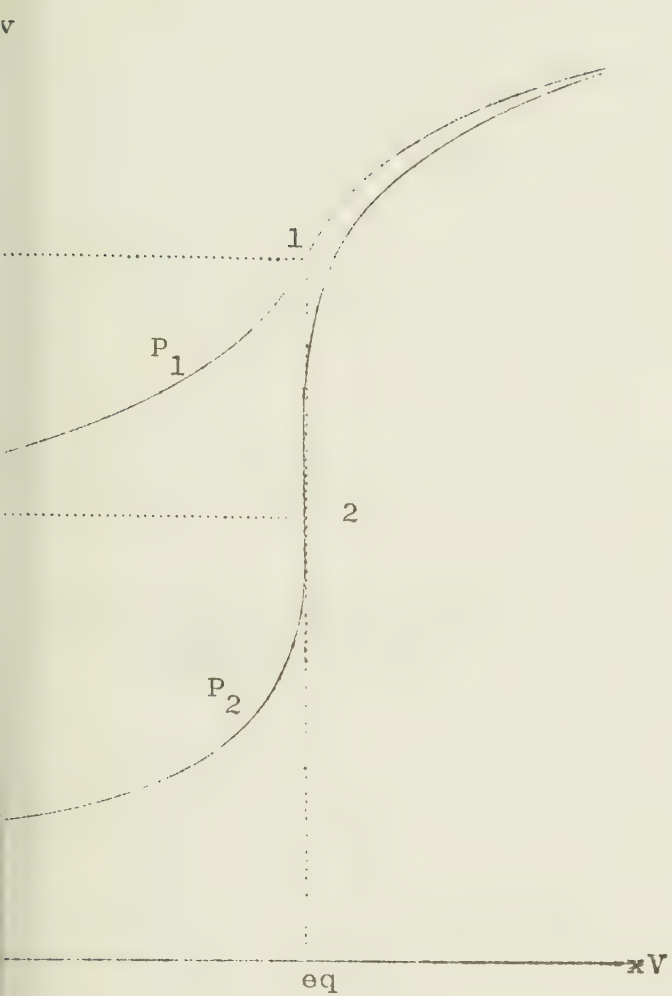


Fig. (17e)

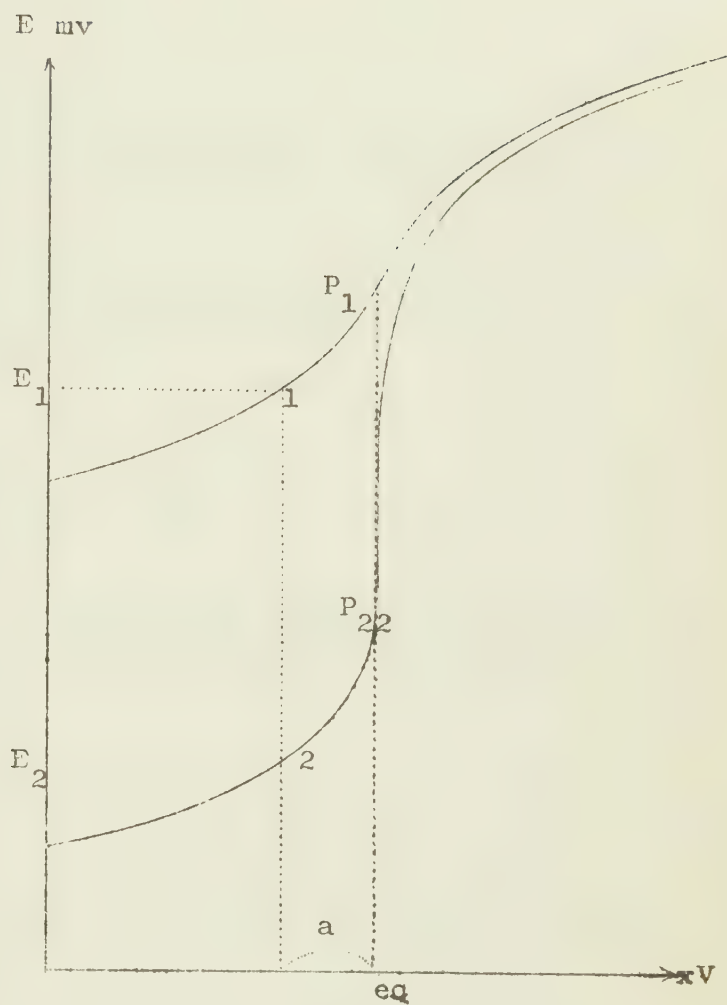


Fig. (17f)

En remplaçant dans l'équation précédente les lettres par leurs valeurs :

$$P = \frac{(8.10^{-7})^2 \left[(3,0320)^2 [1+(0,25)^2] - 3,032.025[1+(3,032)^2] \right]}{[1-(3,032)^2]^2}$$

avec comme résultat numérique, $P = 1,931.10^{-10}$.

Ce résultat est donc satisfaisant.

III°) GROUPE DES FORMULES COMPARANT DEUX POINTS HOMOLOGUES PRIS SUR DEUX COURBES DIFFÉRENTES, MAIS DONT L'UNE EST PARFAITEMENT CONNUE.

Dans ce groupe, les deux cas suivants :

1) On compare les potentiels équivalents de deux courbes.

2) On compare deux points homologues quelconques de deux dosages effectués à des concentrations initiales identiques et dans les mêmes conditions, mais dont les halogénures ou les produits de solubilité sont différents.

1°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage par comparaison du potentiel équivalent avec celui d'une autre courbe dont le produit de solubilité est parfaitement connu.

Après calcul de l'équation théorique, une application numérique sera faite ; ce cas est représenté par la fig. (17e).

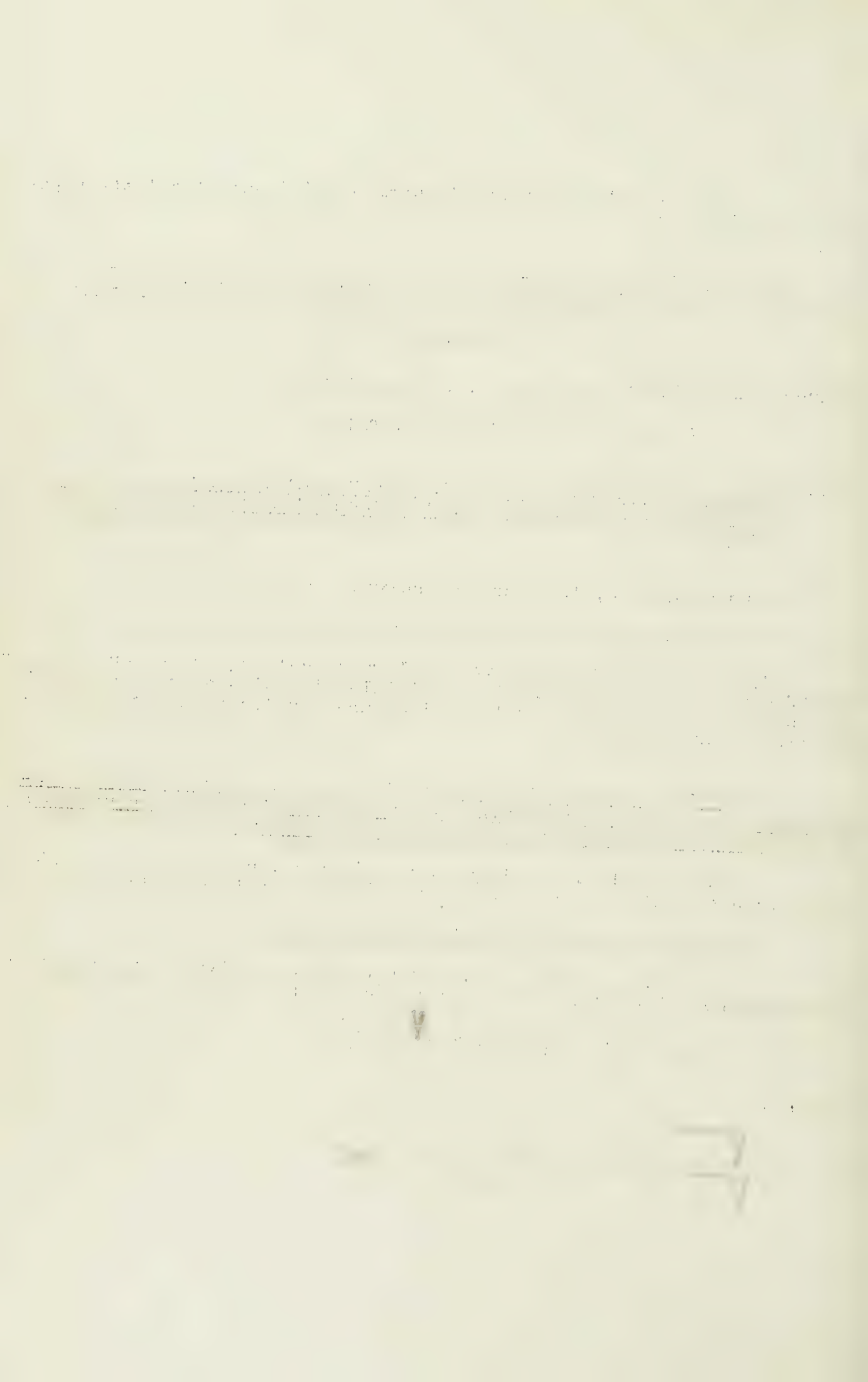
a) Etablissement de l'équation théorique.

Soit E_{eq1} et E_{eq2} , les potentiels équivalents respectifs des courbes 1 et 2 ; on peut écrire :

$$E_{eq1} - E_{eq2} = RT/nF \cdot \log \frac{\sqrt{P_1}}{\sqrt{P_2}}$$

d'où

$$\frac{\sqrt{P_1}}{\sqrt{P_2}} = \text{antilog} \frac{E_{eq1} - E_{eq2}}{RT/nF} = \alpha$$



et en élevant au carré, tout en exprimant P_1 en fonction de P_2 :

$$P_1 = \left[\text{antilog} \left[\frac{E_{eq1} - E_{eq2}}{RT/nF} \right] \right]^2 \quad P_2 = \cancel{\alpha}^2 P_2$$

b) Exemple numérique : Dosage théorique.

Les données sont les suivantes :

$$\begin{aligned} P_2 &= 2 \cdot 10^{-10} \\ E_{eq1} &= +282,9 \text{ mV} \\ E_{eq2} &= +277,7 \text{ mV} \\ RT/nF &= 57,5 \end{aligned}$$

(E_{eq2} a été pris sur une courbe correspondante dont $P_2 = 3 \cdot 10^{-10}$).

En introduisant dans l'équation précédente, ces données numériques, on obtient l'expression suivante :

$$P_1 = \left[\text{antilog} \left[\frac{282,9 - 277,7}{57,5} \right] \right]^2 P_2$$

$$P_1 = (1,2304)^2 P_2$$

$$P_1 = 1,5 \cdot 2 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-10}$$

Le résultat numérique de cette équation étant égal à $3 \cdot 10^{-10}$, est donc très satisfaisant.

2°) Calcul du produit de solubilité de XAg en titrage, par comparaison de deux points homologues quelconques, mais dont l'un est pris sur une courbe dont le produit de solubilité est parfaitement connu.

Ce cas est reproduit sur la fig. (17f), représentant deux dosages effectués dans les mêmes conditions de concentration initiale, de volume et de concentration de solution titrante, mais caractérisés par des produits de solubilité différents, soit que l'halogénure considéré soit différent, soit que la nature du solvant ait été modifiée.

Dans cette comparaison, il est nécessaire que les potentiels de jonction soient identiques, ou encore, on superposera les courbes dans leur partie en excès d'ions Ag^+ , avant de déterminer graphiquement la différence de potentiel d'électrode entre les deux points expérimentaux choisis, pour écarter l'influence des variations de potentiels de jonction, ou des coefficients d'activité.

Après avoir établi l'équation théorique, on donnera un exemple numérique.

a) Détermination de l'équation théorique.

D'après l'équation fondamentale de la précipitation, au point 1, pris sur la première courbe, la concentration est égale à :

$$|B_1^+| = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot V_0^2}}{2 \cdot V_0}$$

et au point correspondant 2, pris sur la courbe 2 :

$$|B_2^+| = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4P_2 \cdot V_0^2}}{2 \cdot V_0}$$

Le potentiel d'électrode, au point 1, est égal à :

$$E_1 = E_0 + RT/nF \cdot \log |B_1^+|$$

et au point 2 :

$$E_2 = E_0 + RT/nF \cdot \log |B_2^+|$$

Par conséquent :

$$\frac{E_1 - E_2}{RT/nF} = \log \frac{|B_1^+|}{|B_2^+|}$$

et en introduisant les valeurs de $|B_1^+|$ et $|B_2^+|$, définies plus haut, et en posant :

$$\frac{|B_1^+|}{|B_2^+|} = \text{antilog} \frac{E_1 - E_2}{RT/nF} = \alpha$$

on obtient finalement :

$$\alpha = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{-a + \sqrt{a^2 + 4P_2 \cdot Vo^2}}$$

De cette équation, on peut extraire P_2 ; pour cela, on effectue le calcul de la manière suivante :

$$-a + \sqrt{a^2 + 4P_2 \cdot Vo^2} = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{\alpha}$$

ou

$$\sqrt{a^2 + 4P_2 \cdot Vo^2} = a + \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{\alpha}$$

en élevant au carré :

$$a^2 + 4P_2 \cdot Vo^2 = \left[a + \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{\alpha} \right]^2$$

ou

$$4P_2 \cdot Vo^2 = -a^2 + \left[a + \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{\alpha} \right]^2$$

et par conséquent :

$$P_2 = \frac{-a^2 + \left[a + \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4P_1 \cdot Vo^2}}{\alpha} \right]^2}{4 \cdot Vo^2}$$

b) Exemple numérique : Dosage 69; Solvant hydro-alcoolique à 50 %.

Les données sont les suivantes :

Le produit de solubilité de la courbe témoin en solvant aqueux pur, est égal à $1 \cdot 10^{-10}$.

La concentration initiale en ions $Cl^- = 1 \cdot 10^{-4}$.

Le volume initial est égal à 10^{-2} litre.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

It is well known that the function $f(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$.

2. The second part of the paper is devoted to the study of the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

It is well known that the function $g(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$.

3. The third part of the paper is devoted to the study of the function $h(x)$ defined by the equation

$$h(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

It is well known that the function $h(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$.

4. The fourth part of the paper is devoted to the study of the function $i(x)$ defined by the equation

$$i(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

Au point choisi, $a = 1.10^{-5}.10^{-2} = 1.10^{-7}$

La température est de 22°C, et $RT/nF = 58,56$

La différence de potentiel entre la courbe 1 (solvant aqueux pur) et la courbe 2 (solvant hydro-alcoolique) est égale à :

$$252 - 229 = +23 \text{ mv}$$

En introduisant ces données numériques dans l'équation précédente, on obtient l'expression suivante :

$$P_2 = \frac{(-1.10^{-7})^2 + \left[1.10^{-7} + \frac{-1.10^{-7} + \sqrt{(1.10^{-7})^2 + 4.10^{-10}.10^{-4}}}{2,47} \right]^2}{4.10^{-4}}$$

Le calcul effectué, donne comme résultat :

$$P_2 = 3,13.10^{-11}$$

En traçant l'équation théorique qui correspond à ce produit de solubilité, on obtient une courbe qui est parfaitement superposable à la courbe expérimentale. Par conséquent, cette application numérique montre que l'équation théorique établie précédemment est parfaitement valable.

CONCLUSION.

De l'étude des calculs des produits de solubilité, à partir des courbes de précipitation expérimentales, on remarquera que les différentes méthodes appartiennent à trois groupes ; la première et la deuxième étudiant la courbe de précipitation directement, la troisième la comparant à une autre courbe obtenue dans les mêmes conditions expérimentales, mais correspondant à un produit de solubilité différent.

A) Dans le premier groupe, le calcul sera aisé si la courbe potentiométrique a pu être tracée à partir de points connus avec une excellente précision, en appliquant la formule de HAHN et KLOCKMAN.

B) Dans le deuxième groupe, si l'on reprend successivement les quatre techniques qui ont été examinées, on peut faire les observations suivantes :

1°) Techniques utilisant la connaissance de la concentration en ions Ag^+ au point choisi sur la courbe.

Cette technique demande, pour pouvoir être utilisée expérimentalement, que soit tracée la courbe $\text{X}^- = 0$, dans les mêmes conditions de solvant, de volume, de température, de concentration de solution titrante Ag^+ ; en effet, on ne peut passer directement du potentiel d'électrode mesuré au point choisi, à la concentration en ions Ag^+ en ce point, puisque les perturbations dans les mesures de potentiels qui proviennent du potentiel de jonction..., ne sont pas connues.

Si ces conditions sont réunies, l'équation théorique à utiliser est simple et les résultats sont satisfaisants.

2°) Technique utilisant le potentiel au point équivalent et le potentiel en un point considéré de la courbe.

Il n'est pas besoin de tracer la courbe complémentaire $\text{X}^- = 0$, puisque l'on utilise une différence de potentiel entre deux points pris sur la même courbe, et par conséquent dans les mêmes conditions expérimentales.

Des difficultés peuvent se produire si la détermination du point équivalent ne peut être faite avec précision ou si le produit de solubilité variait au cours du titrage.

L'application numérique est aisée et donne des résultats satisfaisants.

3°) Technique utilisant un point de la courbe et un autre point pris nettement en excès d'ions Ag^+ titrants.

Cette technique permet d'éviter la zone du point équivalent qui peut n'être localisable qu'approximativement, par suite d'instabilité des potentiels... Elle a contre elle, le fait qu'une partie des ions Ag^+ ajoutés, a été précipitée dans la solution, et par conséquent, le point choisi en excès d'ions Ag^+ , et déterminé expérimentalement, ne correspond pas exactement à la définition qui en a été donnée pour le calcul théorique.

Cependant, l'application numérique est satisfaisante pour un point en excès d'ions Ag^+ correspondant à deux fois la quantité nécessaire pour atteindre le point équivalent, et justifie l'utilisation d'une telle équation.

4°) Technique utilisant deux points quelconques pris sur la courbe.

Cette technique demande la connaissance de la position du point équivalent, ce qui est possible, lorsque l'on effectue le dosage sur une quantité initiale connue d'ions X^- .

Cette technique est particulièrement intéressante, car elle permet de calculer le produit de solubilité de la courbe étudiée pour des zones successives et qui pourraient correspondre à des produits de solubilité différents.

L'application numérique est facile et les résultats en sont satisfaisants.

C) Dans le troisième groupe, les deux techniques suivantes :

1°) Technique comparant les points équivalents de deux courbes.

Comme on compare des potentiels, si les causes de perturbations des mesures de potentiels, sont les mêmes dans les deux dosages, la détermination de l'un des produits de solubilité connaissant celui de l'autre courbe, est particulièrement facile et les résultats satisfaisants. Dans cette méthode, il n'est pas nécessaire que les concentrations initiales soient égales, ou que les volumes varient de façon identique.

2°) Technique comparant deux points homologues pris sur deux courbes réalisées dans des conditions expérimentales identiques.

Cette technique est d'un intérêt plus général que la précédente, car lorsque les produits de solubilité ont des valeurs très faibles et que les concentrations initiales en ions X^- sont

importantes, les potentiels équivalents ne sont pas toujours déterminables avec précision ; de plus, dans la zone du point équivalent, il peut se produire des phénomènes perturbateurs importants (se reporter à l'étude expérimentale du dosage des iodures).

Enfin, en utilisant les points situés avant la zone du point équivalent, les différences de potentiels seront encore plus importantes, et par conséquent, la précision du calcul réalisé à partir de ces points, sera plus grande que celui effectué à partir des potentiels équivalents.

Remarquons que la condition de la comparaison de points homologues, n'impose pas, théoriquement tout au moins, que les concentrations initiales en ions X^- soient identiques, mais seulement que la quantité définie comme étant a , soit la même pour les deux points homologues.

Finalement, on dispose de sept techniques différentes, dont le choix dépendra des conditions expérimentales des dosages effectués et du but poursuivi.

L'essentiel de l'étude des courbes théoriques, permet les conclusions suivantes :

Dans le cas d'un seul halogénure, trois équations différentes permettent de décrire la courbe de précipitation, X^- par Ag^+ ; la première, se terminant avec le début de précipitation, est linéaire et montre que les potentiels croissent très rapidement avec l'addition de Ag^+ . La deuxième partie de la courbe, qui débute avec la précipitation, révèle un potentiel variant d'abord faiblement, puis de façon accélérée à l'approche du point équivalent ; à partir de ce point, il y a excès d'ions titrants et le potentiel augmente de plus en plus lentement, avec comme limite la solubilité maxima de NO_3Ag dans la solution, ou la concentration de la solution NO_3Ag titrant.

Les équations ainsi obtenues sont généralisables aux dosages potentiométriques, en portant, en abscisse les potentiels de l'électrode d'argent en fonction des quantités d'ions Ag^+ ajoutés.

Dans le cas du dosage inverse, Ag^+ par X^- , la courbe de précipitation montre une concentration en ions argent pratiquement non modifiée, tant que la précipitation n'est pas commencée. A partir de ce point, la courbe de précipitation décroît de plus en plus rapidement, jusqu'au point équivalent ; avec l'excès d'ions titrants, le potentiel diminue ensuite de plus en plus lentement, avec comme limite, la solubilité du réactif précipitant dans la solution, ou la concentration en ions X^- de la solution précipitante.

Toutes ces courbes de précipitation ne sont finalement qu'une portion plus ou moins importante, d'une même courbe mathématique, infinie de part et d'autre du point équivalent, et qui est limitée, dans le cas de chaque dosage, du côté de l'excès d'ions titrants par la concentration de la solution titrante, ou la solubilité maxima du réactif titrant utilisé.

Si la solution titrante n'a pas une concentration très supérieure à celle de la solution titrée, le volume de la solution variera de façon appréciable au cours du dosage : il a été montré, qu'à moins d'effectuer des dosages à potentiel équivalent repéré, la concentration de la solution titrante doit être telle qu'au point équivalent, le volume de la solution n'ait pas augmenté de plus de 10 % dans le cas des dosages par maximum de la dérivée, et de 2 à 3 % pour ceux par minimum de la dérivée.

ZINTL et BETZ ont donné une formule approchée qui permet de calculer le déplacement du point équivalent apparent par effet de dilution.

Une formule a été donnée permettant de calculer l'influence de la dilution sur les dosages par D.E.P. Cette influence est très nettement inférieure à celle portant sur les dosages MED ou med.

LANGE et SCHWARTZ ont établi une équation montrant l'influence de la dilution de la solution à doser et du produit de solubilité de l'halogénure d'argent formé, sur la sensibilité des dosages au point équivalent.

Dans le cas du dosage de deux halogénures, cinq équations différentes et successives, sont nécessaires pour décrire l'ensemble de la courbe de titration.

Comme en général on veut éviter que le deuxième halogénure ne commence sa précipitation avant que le point équivalent du premier halogénure ne soit largement dépassé, il faudra tenir compte des valeurs relatives des produits de solubilité des deux halogénures en titrage, afin de déterminer la concentration à choisir pour le deuxième halogénure : ainsi, dans le cas des dosages qui déterminent le point équivalent du premier halogénure par le maximum de la dérivée ou par le minimum de l'inverse de la dérivée, la concentration du chlorure doit être environ 1.10^{-4} , si le premier halogénure est Br^- , 1.10^{-4} à 1.10^{-3} , si c'est I^- ; si le premier halogénure est I^- , alors que le deuxième est cette fois Br^- , la concentration de Br^- doit être comprise entre 1.10^{-7} et $0,5.10^{-5}$. Pour les dosages par potentiel repéré, les limites sont beaucoup plus larges et sont respectivement : $1,3.10^{-5}$ à $1,7.10^{-4}$ (pour Cl^-/Br^-) $1,3.10^{-5}$ à $1,3.10^{-2}$ (pour Cl^-/I^-) $1,3.10^{-8}$ à 6.10^{-5} (pour Br^-/I^-).

Dans le cas particulier de Cl^- et Br^- , tous deux à une même concentration initiale, à la concentration de 10^{-4} , ClAg précipite peu après le point équivalent de BrAg , mais à 10^{-3} et à 10^{-2} , ClAg commence à précipiter avec BrAg , avant que ne soit atteint le point équivalent de BrAg : aussi la séparation de ces deux halogénures, dans leur précipitation, nécessite donc que les dilutions soient suffisantes.

On notera cependant, selon STOKES et WOOLF que dans le cas de dosages de deux halogénures, de fortes concentrations du plus soluble amènent la formation de complexes argentiques solubles de celui-ci, laissant doser l'halogénure le plus insoluble qui précipite sans interférence. (cas Cl^- et I^-)

Quelques conseils ont été donnés pour calculer et dessiner les courbes théoriques de précipitation.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

(14-11-07)

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

Enfin l'équation théorique de la précipitation a montré que différentes formules pouvaient être utilisées pour calculer les produits de solubilité correspondant à des courbes expérimentales, soit dans le but de fournir une des données nécessaires au calcul des courbes théoriques correspondantes, soit que la connaissance de ces produits de solubilité soit **en** elle-même le but des expériences réalisées en tant que technique de détermination des produits de solubilité ; les équations qui ont été données sont généralisables à d'autres dosages, que les dosages argentopotentiométriques des halogénures.

Finalement, il apparaît que la progression des techniques potentiométriques pourra dépendre dorénavant de l'analyse systématique et minutieuse des courbes expérimentales relativement aux courbes théoriques correspondantes.

IV°) P O T E N T I O M E T R I E
=====

La potentiométrie débutera avec l'étude de l'électrode d'argent, qui révèle le potentiel électrique de la solution en titrage ; elle sera suivie de l'étude de la jonction ionique, nécessaire à la fermeture de circuit électrique ; enfin, les caractéristiques du potentiomètre à utiliser seront seulement données, car des potentiomètres très perfectionnés sont proposés commercialement par de nombreuses firmes d'appareils électroniques.

La potentiométrie, faisant appel aux mesures volumétriques, demande un montage titrimétrique particulier : un montage très simple a été utilisé pour effectuer les expériences de cette thèse.

Les techniques de dosage utilisées, sont le plus généralement des techniques classiques utilisant le potentiel équivalent repéré, la dérivée ou l'inverse de la dérivée. D'autres techniques ont été conçues : elles doivent pouvoir rendre des services, et même se révéler parfois les seules possibles, dans les dosages aux grandes dilutions, dans les dosages de deux halogénures, dont les concentrations sont élevées, enfin dans le cas de mise au point de dosages précis et ultra-rapides.

ELECTRODES

L'électrode est une lame métallique partiellement immergée dans la solution. Elle relie les potentiels électriques, mesurables avec un potentiomètre, et le potentiel chimique des ions Ag^+ contenus dans la solution.

L'électrode est généralement une lame d'argent, mais on peut utiliser le platine. Certains expérimentateurs recommandent de recouvrir la lame d'argent d'une couche d'halogénure d'argent, ou encore d'utiliser de l'argent amalgamé : mais la lame d'argent faite de métal pur, présente de nombreux avantages, et en premier lieu, celui de la simplicité.

Des expériences préliminaires ont été effectuées, afin de déterminer, si l'électrode d'argent devait avoir une forme particulière, si la profondeur d'immersion jouait un rôle, ou si le contact avec le récipient était à éviter.

On indiquera les différentes méthodes d'entretien de l'électrode d'argent, mécaniques, électrolytiques et chimiques.

L'électrode d'argent étant formée d'atomes d'argent, le problème de sa dissolution partielle dans la solution, doit être posé.

On rappellera que l'électrode est entourée d'une double couche ionique qui comprend un excès d'ions à titrer, pour l'une, et d'ions titrants pour l'autre : la couche externe, diffuse dans la solution, semble devoir être sensible à l'agitation, mais cette influence est plus ou moins importante selon la portion considérée de la courbe de titrage : des observations seront faites, qui montreront une plus grande stabilité des potentiels, en excès d'ions halogénures dans la solution, ou par addition de sels neutres.

Le potentiel de l'électrode peut être ^{étudié} ~~abordé~~ par une technique purement électrique, en appliquant un potentiel électrique variable au gré de l'expérimentateur, et en mesurant l'intensité du courant électrique susceptible de traverser cette électrode : ces expériences montrent que l'électrode d'argent est une électrode qui suit très rapidement les variations de concentration en ions argent de la solution.

Il sera rappelé que les potentiels d'oxydoréduction de l'eau, donnent des valeurs ^{maxima} et minima aux potentiels mesurables, et cela de manière très différentes selon le pH de la solution.

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the

the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the

the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the

the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the

the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the

the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the
the eighteenth is the fact that the

the nineteenth is the fact that the
the twentieth is the fact that the
the twenty-first is the fact that the

the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the
the twenty-fourth is the fact that the

On soulignera que le potentiel mesuré de l'électrode, est, en réalité, un potentiel apparent, qui diffère du potentiel réel de l'électrode, de la somme algébrique des potentiels secondaires du circuit électrique.

On recherchera si la lumière peut influencer directement les potentiels d'électrode.

URE DE L'ELECTRODE.

L'électrode est généralement une lame d'argent, mais certains auteurs ont utilisé avec succès, le platine ; d'autres des lames d'argent traitées chimiquement, lames d'argent-halogénure d'argent (l'halogénure variant avec l'halogène à titrer), ou des lames d'argent amalgamées.

Des titrations potentiométriques ont pu également être réalisées avec des électrodes résines échangeuses d'ions ; il existe également des électrodes poudre XAg ; ces électrodes semblent être encore expérimentales.

1°) L'électrode est de platine.

CLARK (13), obtient de bonnes courbes de titrage, et des points équivalents corrects, en utilisant une électrode de PLATINE brillant, au lieu d'un fil d'argent ; mais les potentiels obtenus sont systématiquement plus élevés, la courbe obtenue étant au-dessus de celle tracée à partir des valeurs fournies par l'électrode d'argent.

De même, selon DRUET (14), le dosage Ag^+ par I^- est possible avec l'électrode Pt, aussi bien dans le sens $\text{Ag}^+ \text{---} \text{I}^-$ que dans le sens $\text{I}^- \text{---} \text{Ag}^+$, avec des résultats aussi satisfaisants qu'avec une lame d'argent, surtout lorsque 99 % des ions Ag^+ ont été préalablement précipités, ou encore, dans le cas des titrages en retour.

Pour ESIN et BECKLEMUIRHIVA (15) cette technique, qui utilise une électrode différente de l'ion précipitant, est une technique généralisable : on peut immerger, par exemple, une lame d'argent dans une solution de SO_4Cu , et la force électromotrice de cette électrode ne dépendra que de l'activité de l'ion Cu^{++} , sélectivement adsorbé.

De même, pour RODRIGUEZ et HERRERA (16), le potentiel d'une électrode de platine, immergée dans une solution qui contient un ion étranger, est le même que celui donné par une électrode de même nature que cet ion, à moins d'impuretés ou de réactions secondaires ; ces mêmes auteurs (17), obtiennent le même potentiel pour Pt/ Ag^+ , Au/ Ag^+ , que pour Ag/ Ag^+ .

De façon plus générale, MERIKAS (238), effectue des titrations argentométriques et mercurimétriques (Hg^+ et Hg^{++}), avec Br^- comme agent de précipitation, aussi bien avec des électrodes Ag, Hg, Au ou Pt. De nombreux cations n'affecteraient pas les titrations, que ce soient Cu, Cd, Ni, Zn, Fe^{++} , Mn, Al, Cr, Be, Sr ou Mg.

Si nous adoptons la conception de BRODSKII (18) pour la réaction d'électrode, les ions Ag^+ adsorbés, sont neutralisés par

les électrons qui leur parviennent à travers l'électrode, et nous concevons fort bien que Pt ou Au peuvent jouer le même rôle qu'une électrode d'argent : d'ailleurs, dans les mesures de pH, l'électrode de Pt, joue ce même rôle, vis-à-vis des ions H^+ .

En réalité, il semble cependant, d'après SHANINA (341), que ce sont les ions I^- , Br^- ou Cl^- qui s'adsorbent sur une électrode de platine ; après 2 heures de séjour dans une solution IK ou BrK, contenant SO_4H_2 à la concentration 0,1 N, l'électrode de Pt a suffisamment adsorbé d'ions X^- , pour ne plus donner de mesures exactes de la constante d'ionisation de l'hydrogène ; après 24 heures d'immersion, l'électrode de Pt est pratiquement totalement inhibée pour des mesures de pH.

Mais cette méthode a des limites ; d'après GAUGUIN (19) :

a) Il faut que les concentrations en ions Ag^+ soient supérieures à 10^{-5} ; l'électrode d'argent est utilisable jusqu'à 10^{-6} , tandis que l'électrode de Pt poli, cesse, dans ces conditions, de donner des potentiels définis.

Cette concentration minima, plus élevée pour le Pt, s'explique par les travaux de KAZARINOV et BALASHOVA (187), qui ont étudié l'adsorption de I^- sur le Pt poli ; en effet, que ce soit en milieu acide ou alcalin, sous N_2 , H_2 ou sous atmosphère normale, l'adsorption de I^- , qui est de caractère logarithmique entre 10^{-6} et $10^{-4}N$, atteint la saturation à 10^{-4} , donc une valeur stable.

L'électrode Pt serait donc, dans les dosages argentopotentiométriques, une électrode Pt/ X^- pour les zones en excès X^- et une électrode Pt/ Ag^+ pour les zones en excès Ag^+ , et ne fonctionnant de façon satisfaisante que lorsque sa surface serait saturée en ions X^- et Ag^+ .

b) Plongé dans une solution de NO_3Ag , [GAUGUIN (19)], le fil d'argent donne le même potentiel que l'électrode de Pt, contrairement aux affirmations de CLARK, mais d'une manière beaucoup plus rapide.

c) Mais l'électrode de platine, dans les dosages argentopotentiométriques, serait affectée par la présence des ions Fe^{+++} et SO_4^{--} ; MERIKAS (238).

Conclusion.

Le platine n'est pas préférable à l'électrode d'argent qui donne des potentiels plus rapidement stables, et qui permet d'opérer dans des solutions beaucoup plus diluées ; cependant, si les titrages devaient être effectués en milieu très acide, l'électrode au platine qui n'est pas attaquable dans ces conditions, pourrait être recommandée.

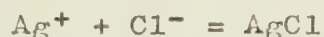
Note.

Comme Pt et Ag permettent de construire des électrodes qui donnent le même potentiel, leur utilisation simultanée dans un montage d'électrode d'argent est ainsi justifiée : une telle électrode a été utilisée pour effectuer les expériences qui sont rapportées dans cette thèse.

2°) L'électrode est une électrode argent-halogénure d'argent.

Une électrode d'argent, recouverte d'une couche superficielle composée d'atomes Ag^+ et Cl^- , pourra libérer dans la solution, aussi bien des ions Ag^+ , que des ions Cl^- : elle permettrait donc, par simple immersion dans une solution d'ions Cl^- , de déterminer la concentration des ions Cl^- .

En réalité, avec PRUTTON et MARAS (20), la solution étant saturée en ClAg , nous retrouvons, dès qu'il y a précipitation, la réaction classique de la lame d'argent pure immergée dans une solution où prend place la réaction



Ce type d'électrode ne semble pas donner, dans le cas général, de résultats supérieurs à l'électrode d'argent pur, et KOLTHOFF et LINGANE (21) ne trouvent l'électrode Ag-AgI que très légèrement supérieure à l'électrode d'argent pur.

Selon JUZABURE TANIDA (22), les potentiels mesurés sont les mêmes que l'on utilise les électrodes Ag-AgCl , Ag-AgBr , Ag-AgI , ou Ag pur ; mais d'après MIRNIK et DESPOTOVIC (174), les électrodes Ag/AgI notamment, préparées par électrolyse, donnent des potentiels dans la zone de $\text{pI}=6$ à $\text{pAg}=6$, qui dépendraient de la structure cristalline de la couche IAg formée sur Ag ; c'est ainsi que si on laisse vieillir les électrodes dans des solutions à $\text{pAg} > 4,3$, les potentiels d'électrode mesurés sont plus négatifs et inversement. Les potentiels d'électrode mesurés ne sont exacts que si l'électrode Ag/AgI a été conservée immergée dans une solution de $\text{pAg}=4,3$ qui correspondrait au point zéro de mobilité électrophorétique des sols IAg .

Préparation des électrodes Ag/AgX .

Parmi les méthodes proposées, nous citerons :

PURLEE et GRUNWALD (246), ont donné une méthode de préparation d'une électrode Ag/AgCl . Après dépôt d'argent sur une lamelle de platine, Cl^- est déposé sur cet argent à partir d'une solution HCl 0,05M, par anodisation, sous courant de 1ma/cm^2 , jusqu'à ce que 15 à 20 % de cet argent soit anodisé. L'électrode peut être renouvelée après traitement ammoniacal, lavage puis réanodisation.

On notera la préparation d'électrodes Ag/AgX par GREYSOW (363), à partir de cristaux XAg pour mesures optiques. Ainsi une électrode peut être constituée d'un cristal ClAg soudé à un fil d'argent par chauffage au bec Bunsen, ce fil d'argent étant ensuite monté dans un tube de verre et de telle sorte que le cristal ClAg touche le verre ; le cristal est ensuite lavé successivement avec NO_3H , eau, NH_4OH concentré, eau distillée ; après un traitement cathodique puis anodique, l'électrode est finalement lavée à l'eau distillée ; une telle électrode donnerait des potentiels longtemps reproductibles même lorsqu'on lui impose de fréquents passages dans des concentrations différentes de Cl^- .

MIRNIK et TEZAK (301) ont amélioré le fonctionnement des électrodes Ag-AgI, par un traitement à la paraffine ; l'électrode d'argent d'abord préparée par électrolyse est ensuite iodurée par électrolyse d'une solution NaI ; puis cette électrode est immergée trois fois dans une solution de 1 gramme de paraffine dans 5 cm³ de C_6H_6 , et séchée à l'étuve, 10 minutes à 105°. Après le dosage, l'électrode est rincée à l'eau puis immergée 20 minutes dans une solution NaI, 10N. Elle ne pourrait être utilisée à nouveau que 24 heures plus tard. Pour un usage plus fréquent, l'électrode est simplement rincée à l'eau puis séchée à l'air. Dans ces conditions, l'électrode donnerait des potentiels parfaitement reproductibles et stables pendant plusieurs mois, même pour des solutions à pAg^+ et pI^- compris entre 5 et 6,5. Les potentiels s'équilibrent par exemple en 2,5 minutes, au lieu de 40 minutes pour une électrode non paraffinée. Ces propriétés se manifestent aussi bien pour les dosages I^- , Ag^+ que pour les dosages inverses.

Il est possible que cette technique de paraffinage, bien qu'empirique, soit de valeur générale et puisse donner d'aussi bons résultats pour les différentes électrodes Ag-AgBr, Ag-AgCl et Ag.

L'utilisation du paraffinage ne doit pas cependant surprendre totalement ; en effet, TENDELOV et VAN DER VOORT (318) étudiant les propriétés électrochimiques des membranes de paraffine pure ou contenant du stéarate de calcium ou de l'acide stéarique, ont montré que ces membranes se comportaient comme des électrodes d'adsorption accompagnée d'échanges ioniques, plus particulièrement pour les anions.

CARMODY (258) a préconisé une technique de préparation de l'électrode Ag/AgCl, applicable aux électrodes Ag/AgBr et Ag/AgI. BROWN (259) a insisté sur les conditions de préparation de ces électrodes leur assurant une bonne reproductibilité ; après dépôt d'Ag sur un fil de platine, Cl^- est déposé électrolytiquement par un courant de 2,5 mv par cm² dans une solution HCl 0,1N.

Note.

Il est d'ailleurs possible que cette distinction entre ces

différentes électrodes soit quelque peu artificielle : en effet, il m'est apparu que la lame neuve d'argent pur, donnait des potentiels quelque peu plus instables, aux très faibles concentrations en ions Ag^+ , pour le premier dosage, que pour les dosages suivants effectués avec cette même électrode, comme si l'électrode semblait s'être "formée" : n'aurions nous pas alors en réalité, une lame d'argent recouverte de trace de XAg ?

Enfin, le paraffinage des électrodes Ag-XAg , semble une méthode intéressante, peut-être généralisable.

3°) L'électrode est une électrode d'argent amalgamé.

D'après CLARK (13), l'équilibre de l'électrode amalgamée est sensiblement immédiat ; cette électrode serait très fidèle ; le point équivalent déterminé avec cette électrode est le même que celui trouvé avec l'électrode d'argent pur. Cependant, l'électrode étant plus "noble" l'ensemble de la courbe de précipitation est déplacé vers des potentiels plus élevés que ceux obtenus avec l'électrode d'argent pur.

Cette électrode a été également utilisée par STREIPA, (294) concurremment à l'électrode d'argent.

4°) L'électrode est une électrode d'argent pur.

Cette électrode peut être d'argent pur, ou formée par dépôt d'argent sur support de platine.

Avantages.

La remise à neuf de cette électrode en argent est facilement contrôlable par l'aspect métallique que présente cette électrode une fois éliminées toutes traces adhérentes de précipité. Quant à l'électrode réalisée par dépôt d'argent sur platine, il est aisé de déposer à nouveau une couche d'argent après décapage de la lame de platine.

Formes de l'électrode.

L'électrode la plus simple est un fil d'argent, dont l'une des extrémités plonge dans la solution, l'autre extrémité étant reliée directement au potentiomètre, par un fil blindé ; la jonction fil d'argent-fil blindé étant facilement assurée par exemple par une fiche électrique.

Cependant, deux expériences préliminaires m'ont conduit à modifier cette électrode ;

a) Immersion dans une solution NO_3Ag N/10.

L'électrode d'argent, immergée dans une telle solution donne un potentiel stable à 0,1 mv près ; ce potentiel est reproductible ; le potentiel mesuré est identique, que le fil d'argent soit immergé de 1 cm ou de 5 cm, même si l'immersion est réalisée alternativement et qu'il y ait ou non agitation de la solution.

b) Immersion dans une solution contenant un précipité XAg .

La solution expérimentée a été obtenue en mélangeant 10 cm³ de IK N/10 et 10 cm³ de NO_3Ag N/10 ; en alternant l'immersion à 1 cm et à 5 cm, les potentiels suivants ont été relevés successivement, après stabilisation :

1 cm	5 cm	1 cm	5 cm	1 cm	5 cm
438,0 mv	437,8 mv	441,2 mv	437,9 mv	438,4 mv	438,0 mv

On remarque qu'en retirant verticalement l'électrode d'une profondeur d'immersion de 5 cm à celle de 1 cm, les potentiels sont plus élevés, et inversement ; quant on abaisse l'électrode, les potentiels se stabilisent, en diminuant peu à peu, et inversement.

Donc, en présence d'un précipité d'halogénure d'argent, une électrode d'argent, telle qu'elle était conçue pour ces expériences n'est pas satisfaisante. Pour obtenir une électrode d'argent fidèle, il faut utiliser une électrode dont toute la partie argent est immergée. LANGE et SCHWARTZ (23) ont d'ailleurs déjà recommandé l'utilisation de l'électrode d'argent entièrement immergée.

Préparation des électrodes d'argent.

1) Lorsque les volumes des solutions en titrage étaient supérieurs à 10 ml, on peut utiliser une petite plaque d'argent de pureté 1000/1000ème, d'un centimètre de côté et d'un millimètre d'épaisseur ; cette plaque d'argent est soudée par martelage à chaud, contre un fil de platine. Le fil de platine sert à immerger la plaque ; l'extrémité aérienne du fil de platine pénètre dans un tube de pyrex, à travers une soudure verre-platine, puis est vissée dans une fiche électrique femelle : cette fiche permet très facilement, de réunir l'électrode au circuit potentiométrique, ou de la déconnecter. Le montage argent-fil de platine qui est enrobé dans un petit tube de verre est également recommandé par SCHWARTZ et SCHLOESSEN (151).

GORDON (232) utilise une électrode d'argent formée d'un cylindre d'argent dans un tube de verre, ainsi l'électrode est protégée ; seule son extrémité en bout de tube vient au contact de la solution ; cette électrode est renouvelée en meulant simplement quelque peu son extrémité ; le reste de l'électrode est maintenu à l'abri de l'air par les parois du tube de verre qui l'entoure.

2) Pour les microméthodes, une simple boule d'argent, fondue à l'extrémité d'un fil de platine, peut servir d'électrode ; le fil de platine est ensuite monté comme ci-dessus, à travers un tube de verre et connecté au potentiomètre par l'intermédiaire d'une fiche électrique et d'un fil blindé. DRUET (14) utilise un fil de platine argenté par électrolyse, ou bien, une boule d'argent fondue dans une boucle de platine.

Préparation des électrodes d'argent par argenture.

Les électrodes d'argent peuvent être aussi formées sur lame de platine, par une argenture chimique ou électrolytique.

1) par voie chimique, en utilisant les sels de Rochelle (PURLEE et GRUNWALD (246)).

2) par électrochimie.

JAENICKE et SCHILLING (369) indiquent que pour que le dépôt d'argent sur l'électrode par catodisation d'une solution NO_3Ag , soit compact et d'aspect métallique, il est nécessaire d'opérer en milieu complexant tel que I^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ...

En l'absence de substances complexantes, le dépôt d'argent est noir, fibreux, mais cet aspect disparaît par immersion dans les agents complexants.

La méthode la plus fréquente consiste à une électrolyse d'un sel d'argent en milieu cyanuré. D'après NORDVINSEVL (245), il est préférable d'opérer en milieu CNK que CNNa, le dernier milieu donnant un dépôt beaucoup moins rugueux. On peut opérer également en milieu ammoniacal, ADAMS et BLAEDEL (319).

Contact éventuel avec la paroi.

Les récipients contenant la solution en titrage, ont toujours été en verre "pyrex" ; dans ces conditions, les mêmes potentiels sont obtenus, que l'électrode soit au contact de la paroi ou à un centimètre de celle-ci ; par conséquent, il n'y a pas de précaution à observer relativement à de tels contacts.

Entretien d'une électrode d'argent.

1) Cet entretien est nécessaire ; en effet, d'après KING et LEVY (240)

étudiant l'adsorption et l'échange électrode d'argent-ions argent de la solution, l'échange entre métal de l'électrode et sels adsorbés, est plus rapide que l'échange entre sels adsorbés et solution ; par conséquent, l'état de surface de l'électrode, et surtout sa reproductibilité et sa stabilité, sont des facteurs très importants conditionnant les potentiels d'électrode, et dont la méconnaissance pourrait entraîner, dans les potentiels mesurés, des irrégularités qui ne pourraient plus être rattachées à l'évolution des précipités. L'entretien de l'électrode est donc un facteur important de reproductibilité des potentiels.

BREHMER (225) a d'ailleurs montré par une étude de la reproductibilité des potentiels de plusieurs centaines d'électrodes d'argent, plongeant dans des solutions Ag^+ , qu'un grand nombre d'entre elles ont révélées des modifications visibles de leur surface, et que parfois même, il en résultait des variations importantes de concentration dans quelques solutions. Certaines de ces électrodes présentaient même des variations importantes de potentiel (50 mv) pour de faibles variations de température (1°).

Or, on peut observer que l'électrode neuve, après le premier dosage, devient terne, plus ou moins recouverte d'une mince couche de précipité, dont l'épaisseur et la couleur, varient avec la concentration et la nature de l'halogénure dosé.

Selon JATNICKE (24) qui étudia la vitesse selon laquelle se ternit une plaque d'argent immergée dans une solution d'halogénure, cette vitesse est d'abord proportionnelle à la concentration en X^- ; puis une fois que la couche absorbée est compacte, cette vitesse devient indépendante de la concentration. Ainsi, l'électrode commencera à se ternir dès l'immersion, bien que la précipitation ne soit pas encore commencée : ce phénomène doit être plus sensible pour les halogénures d'argent les plus insolubles ; dans ces conditions, on peut recommander d'utiliser des électrodes d'argent de petites dimensions, afin d'éviter d'introduire une erreur systématique par défaut, dans tous les dosages, erreur qui pourrait perturber nettement les dosages aux fortes dilutions.

L'adsorption des ions X^- augmentera comme diminuera le pH, et élèvera le potentiel de l'électrode. Il faudra, de plus, ne pas abandonner les électrodes d'argent dans les solutions, le dosage terminé.

L'adsorption de I^- sur les électrodes d'argent a été étudiée par MEDVEDEVA et KOLOTYRKIM (364), en fonction du pH et du potentiel de l'électrode d'argent. D'après ces auteurs, l'adsorption dépendrait fortement du pH, car il y a compétition entre les ions I^- et OH^- . D'autre part, l'adsorption serait d'autant plus importante que l'électrode est plus positive, et la désorption est d'autant plus difficile

que la durée de l'adsorption a été plus prolongée, comme si le lien I^- avec l'électrode d'argent se renforçait avec le temps, mais sans que ce phénomène puisse être attribué principalement à une pénétration de I^- dans la masse de l'électrode Ag.

2) Trois méthodes peuvent être utilisées pour rénover l'électrode d'argent, qu'une immersion dans de l'eau pure ne peut ramener à l'état initial.

En effet, d'après HENSLEY, ARTHUR et WILLAND (164) les ions adsorbés sur une surface solide, que ce soit du verre, du platine, de l'argent ou de l'aluminium, ne sont désorbés que lentement par un rinçage avec de l'eau ; pour une désorption très rapide, il faut recourir à un traitement mécanique par abrasion, ou à des procédés capables de dissoudre le support de l'adsorption.

Les différents procédés utilisables sont les suivants :

a) Traitement mécanique.

C'est la méthode la plus utilisée. Ainsi, CLARK (13) nettoie ses électrodes d'argent, en les grattant à l'aide d'un tissu émeri, et même avec une lame de couteau.

YECK et KISSIN (25) effectuent une abrasion légère, mais fréquente, au papier carborandum fin.

Personnellement, j'ai nettoyé les électrodes d'argent en les frottant de façon prolongée avec du papier filtre imbibé d'eau bidistillée, puis avec du papier filtre sec. Toute trace de précipité est enlevée, mais l'électrode ne retrouve pas son éclat initial ; cependant sa structure semble être ainsi peu perturbée.

En effet, de nombreux auteurs ont recommandé que le traitement mécanique soit aussi léger que possible : la lame d'argent a une structure cristalline, et le polissage lui donnerait, en surface, une structure amorphe, dans laquelle les distances interatomiques des atomes d'argent diffèrent de façon appréciable, de celles mesurées pour le cristal normal, CUZMAN et SARABIA (26).

De même pour MITSUIDA MUVA (27), la couche superficielle d'une plaque d'argent devient amorphe après polissage. Pour TURNBULL et DAVIS (28), l'abrasion faite avant chaque dosage doit être légère et n'enlever que la couche superficielle sans modification de la structure même du métal. Pour ANATASIU et VELCULESCU (29) un décapage occasionnel de l'électrode d'argent avec du papier émeri serait même suffisant.

Mais lorsque l'on immerge dans la solution une lame d'argent qui a été polie en surface, la couche amorphe superficielle va recristalliser : COFFIN et TINGLEY (30) en opérant avec des ions argent marqués radioactivement, montrent que l'argent cristallisé, qui de lui-même ne montre que peu de tendance à échanger des ions avec la solution, reçoit un dépôt de métal quand il est mélangé avec de l'argent non cristallisé par une interaction électrolytique.

D'après HENDERSON et COFFIN (242) comparant l'échange des ions argent entre métal et solution, avec Ag 110, selon l'état de la surface du métal, on note :

- pour une surface cristallisée, un échange rapide, portant sur une profondeur de quelques couches atomiques ; immergé dans une solution de NO_3Ag non marquée par Ag 110, 80 % de la radioactivité est retiré rapidement.

- pour une surface hautement polie, l'échange peut atteindre 10 fois celle sur des surfaces cristallisées, mais peut demander 48 heures pour atteindre sa valeur maxima. Quant à la désactivation de ces surfaces, la durée en est inversement proportionnelle à la durée d'immersion.

Par conséquent, dans ce cas, l'échange est lent dans les deux sens.

- Enfin, pour des surfaces abrasées, l'échange est rapide, mais une grande partie des ions Ag^+ marqués, ne peut plus être libérée ; il est probable qu'il doit y avoir reconstruction de la surface.

SANDOR (329) a montré que pour des feuilles d'Ag polies électrolytiquement, et à $\text{pH} = 6,6$, si l'échange est très rapide avec les ions Ag^+ de la solution, pour les couches superficielles, elle est rapide jusqu'à une profondeur de 300 couches atomiques. Au delà de cette profondeur, la diffusion des ions Ag^+ marqués, est très lente.

On doit considérer que l'électrode d'argent a trois comportements différents apparents, vis à vis des ions Ag^+ de la solution selon la profondeur de la couche atomique considérée.

De ces expériences, on peut conclure :

- que le décapage doit être prudent.

- qu'après avoir immergé l'électrode d'argent dans la solution, on attendra quelques minutes avant de commencer le dosage, afin que la structure superficielle de l'électrode se stabilise.

- et même, le dosage terminé, l'électrode étant nettoyée et décapée, on la conservera immergée dans de l'eau bidistillée, jusqu'au prochain dosage.

b) Traitement électrolytique.

Le décapage, dans cette méthode, est obtenu par électrolyse, selon le procédé de l'anode soluble ; on rince l'électrode en eau distillée sans couper le courant et on peut l'utiliser immédiatement.

c) Traitement chimique.

Les auteurs utilisent généralement une attaque en milieu nitrique concentré. CLARK (13) effectue d'abord un décapage de l'électrode d'argent avec un tissu émeri, puis immerge l'électrode dans une solution de NO_3H 7,5 N, contenant un peu de nitrite de Na, jusqu'à ce que se produise un dégagement gazeux ; d'après cet auteur, une électrode d'argent après un tel traitement, donne des potentiels les plus reproductibles.

Les expériences de KING et LEVY (240) ont montré que sur l'électrode d'argent ayant adsorbé des ions SO_4^{--} et Ag^+ radioactivement marqués, cette radioactivité est retirée pratiquement dans sa totalité par 1 minute d'immersion dans une solution KCN 0,1 N. L'action superficielle de KCN est donc très importante, et doit ainsi pouvoir servir de réactif décapant des électrodes d'argent pour leur rénovation.

But de ces traitements.

L'électrode d'argent se recouvrirait d'un film d'oxyde d'argent, en plus des traces de précipité ; les différents traitements auraient pour but de rénover cette couche superficielle ; le film d'oxyde d'argent agirait sur la valeur du potentiel mesuré et sur la vitesse des échanges ioniques qui s'effectuent à sa surface, avec la solution.

Ainsi, selon JÄENICKE (31), l'évolution dans le temps du potentiel électrique de plusieurs métaux tels que Ag, et dont l'abrasion a été effectuée dans le vide, est bien sous la dépendance d'une absorption chimique d'oxygène. Pour PROCOPIU (32) les métaux nobles ont d'abord un potentiel qui est inférieur à la normale, et qui croît ensuite pour atteindre cette valeur ; la valeur initiale, dans l'eau dépend du temps qui s'est écoulé entre le décapage ou le nettoyage, et celui de l'immersion ; cet effet serait dû à la pénétration de l'oxygène atmosphérique dans la couche superficielle du métal. WOLF et SCHUTT (184) ont pu observer qu'aux faibles concentrations en ions Ag^+ de la solution (et en l'absence d'ions X^-), les valeurs expérimentales des potentiels demandaient, pour être reproductibles, d'opérer en l'absence d'oxygène.

On notera aussi que les surfaces traitées chimiquement, et très probablement par électrolyse, réagissent plus rapidement, au contact des ions, que les surfaces traitées par un procédé mécanique : selon COFFIN et TINGLEY (30), par l'étude des échanges avec des ions Ag^+ radioactifs, les surfaces polies fixent 90/100 de leur radioactivité finale en 24 heures, tandis que les surfaces qui ont été attaquées par un acide, le font en quelques secondes.

Enfin, l'action d'abrasion est une action perturbatrice profonde car d'après BOERG et WINCKLER (33), avec des ions radioactifs, les surfaces qui ont été abrasées par voie mécanique, ont effectué, en une heure, des échanges portant sur une épaisseur de 30 couches atomiques, alors que si ces surfaces ont été attaquées par voie chimique, les échanges s'effectuent avec les deux premières couches seulement.

On notera que d'après DELAHAY (147), l'électrode à hydrogène n'est pas affectée par un traitement mécanique de l'électrode, ce qui prouve bien l'influence de la structure superficielle de l'électrode d'argent qui est à l'origine de la réaction $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$, car dans l'électrode à hydrogène, H_2 est d'origine gazeux, moléculaire.

En se référant aux expériences de KING et SCHOCHET (185), se rapportant à l'adsorption des sels d'argent NO_3Ag , ClO_4Ag , SO_4Ag , par les électrodes d'argent, en solution aqueuse, une électrode qui n'a reçu aucun traitement spécial, absorbe une quantité d'argent inférieure à une couche monomoléculaire saturée, mais, si l'électrode a été traitée avant immersion, par NO_3H dilué, des quantités importantes de sels d'argent sont adsorbées. Donc, avec des électrodes d'argent découpées chimiquement, les échanges seraient plus importants qu'avec une électrode d'argent non renouvelée.

Conclusion.

Bien que j'ai utilisé le procédé mécanique, les procédés chimiques ou encore mieux électrolytiques, sont intéressants ; de plus, étant donné l'action de l'oxygène atmosphérique sur l'électrode d'argent, il semble que le comportement de l'électrode pourrait être amélioré en effectuant les dosages potentiométriques en milieu réducteur ou sous gaz neutre, afin de conserver l'électrode d'argent à l'état métallique ; on doit pouvoir ainsi obtenir des potentiels stables plus rapidement, et sensibles à de plus faibles concentrations en ions Ag^+ .

REPRODUCTIBILITE DES POTENTIELS ELECTRIQUES DES ELECTRODES D'ARGENT.

BREHMER (227) a comparé entre elles, les forces électromotrices de très nombreuses électrodes d'argent maintenues dans l'obscurité. Il a observé que si deux électrodes d'argent apparemment identiques, sont immergées :

a) dans une même solution AgNO_3 et KNO_3 , elles donnent des potentiels d'électrode qui diffèrent de moins de 2,5 millivolts ; cette légère différence varie avec le temps et peut atteindre 20 mv en 6 jours.

b) dans une solution de chlorures, les variations sont inférieures à 2 millivolts.

La reproductibilité des électrodes d'argent est donc meilleure en milieu halogénure, bien qu'expérimentalement on puisse constater que les potentiels de l'électrode d'argent sont beaucoup plus stables en milieu NO_3Ag qu'en milieu X^- : la stabilité d'une électrode dans un milieu déterminé ne signifie pas que ce milieu assure la reproductibilité de l'électrode d'argent ou que cette électrode ne réagisse pas sur les ions d'une telle solution ; c'est ainsi que, toujours selon BREHMER (227), des variations de détails dans les préparations de ces électrodes font que l'on observe parfois une précipitation d'argent, (du nitrate d'argent), avec des variations importantes des concentrations ioniques, plus particulièrement pour des solutions non agitées, variations qui entraînent des changements importants de potentiels.

Enfin, si l'on compare les potentiels en fonction de l'atmosphère surmontant les solutions en titrage, on notera (BREHMER) que relativement à l'azote, en atmosphère d'oxygène, l'électrode d'argent est de 3 à 4 mv plus négative, et en atmosphère CO_2 , 13 à 14 mv plus positive ; par conséquent, le potentiel d'une électrode d'argent venant d'être décapée et immergée dans une solution dont la surface serait surmontée par de l'air, pourrait s'élever progressivement sous l'influence de CO_2 atmosphérique.

BREHMER (227) a encore remarqué que des électrodes d'argent immergées dans une solution de nitrate, et sous atmosphère N_2 , montrent ensuite une surface rugueuse ; par conséquent, un remaniement de la surface s'est produit, tendant certainement vers un état d'équilibre, bien qu'en atmosphère H_2 .

La reproductibilité des électrodes d'argent dépend donc de l'atmosphère qui surmonte les solutions en titrage, de l'atteinte d'un état d'équilibre superficiel ; enfin, cette reproductibilité excellente en milieu X^- , peut atteindre des variations assez importantes en solution NO_3Ag , avec le temps.

Réalisant des dosages X^- par Ag^+ , avec une même électrode et dans les mêmes conditions de concentration et les mêmes réactifs titrants, j'ai observé que si les potentiels pour Ag^+ ajouté = 0, sont souvent différents de quelques millivolts, les courbes se rejoignent après les premiers points du dosage, alors que le titrage comportait encore un excès important d'ions X^- ; cette superposition se poursuit pour la partie des courbes en excès d'ions Ag^+ . Les potentiels se rapprochent donc, comme les concentrations augmentent.

CLERO et REUTENAUER (370) ont étudié le comportement de l'électrode Ag en solution $\text{NO}_3\text{K N } 10^{-2}$, et contenant AgNO_3 , KBr , KI , ou des cristaux AgBr ou AgI , ou en présence de gélatine. Les mesures de $p\text{Ag}$ ne seraient donc exactes et reproductibles en présence de XAg que si $\text{Ag}^+ \geq 10^{-4}\text{N}$ ou $\text{X}^- \geq 10^{-3}\text{N}$; de plus, les $p\text{Ag}$ ne seraient pas mesurables avec certitude dans la zone des points équivalents en utilisant les électrodes Ag/AgX . En l'absence de précipité XAg , des mesures exactes entre $p\text{Ag } 4$ et 5 sont difficiles à obtenir. Enfin, en dessous de -200 mV , O_2 atmosphérique interfère.

COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE D'ARGENT EN SOLUTIONS NE CONTENANT PAS OU PEU D'IONS Ag^+ ou DANS L'EAU PURE.

Cette étude permet, en reliant les potentiels de l'électrode aux concentrations des différents cations de la solution ou au pH, d'expliquer certains phénomènes perturbateurs qui apparaissent dans le dosage argentopotentiométrique des solutions très diluées d'halogénures.

D'après GUNTER SCHOTT (212), en l'absence de cations métalliques et d' O_2 , H_2 et CO_2 , les potentiels du Pt, C, Au, Ag, Hg et Cu, sur toute l'échelle du pH, sont généralement voisins, mais certains d'entre eux montrent des valeurs anormales; comme ces expériences sont réalisées en l'absence de H_2 , O_2 et CO_2 , ces phénomènes devraient être attribués à des différences d'adsorption d'eau et des ions OH^- et H_3O^+ .

On doit à BAPTISTA (214), une étude du comportement du potentiel des électrodes métalliques dans des solutions ne contenant que des cations étrangers.

Cette étude a porté sur l'évolution du potentiel des électrodes métalliques telles que Au, Ag, Pd, Pb, Cu, Cd, Hg, Mg, Al ou Zn, à leur première immersion dans une solution contenant des cations étrangers, tels que Zn, Cd, Ni, Pb, Al, Na, Cu, et même dans l'eau pure; l'auteur a observé que le potentiel mesuré présentait des oscillations irrégulières à la fois en amplitude et en fréquence. Le temps nécessaire à la stabilisation va de quelques secondes à plusieurs heures. Si l'expérience est réalisée entre électrodes et cations d'un même métal l'oscillation est superposée à une augmentation graduelle de la force électromotrice.

Après stabilisation du potentiel, si l'électrode est essuyée avec du papier filtre, les oscillations recommencent; par contre, si les électrodes avaient d'abord été traitées par un acide dilué ou frottées avec de l'émeri, les oscillations n'apparaissent pas.

Se référant à des travaux précédents de PALACIOS et BAPTISTA (215), les oscillations seraient dues à des libérations "explosives"

de cations provenant de petites portions superficielles de l'électrode, douées, de par leur structure et leur position géométrique, d'un haut potentiel de dissolution ; quant à la montée régulière du potentiel, elle correspondrait à l'adsorption de charges positives provenant des cations de la solution.

BAPTISTA (214) a également montré, avec des électrodes de Cu, Pb, Ni ou Fe, plongeant dans des solutions de SO_4Zn avec Zn marqué (Zn^{65}), que la quantité de Zn adsorbée augmentait avec la concentration, la durée d'immersion et la proximité de la surface du liquide, donc de l'oxygène atmosphérique.

Enfin, en immergeant une électrode de cuivre dans la solution de SO_4Zn , l'échange entre Cu et Zn est inhibé, si la solution contient des ions cuivre. Donc, la présence dans la solution de cations du même métal que l'électrode protège celle-ci de l'adsorption d'autres cations provenant de la solution.

On doit noter d'action stabilisante d'un prétraitement des électrodes en solution acide dilué ; doit-on rattacher cette action à la destruction d'une pellicule extérieure isolante, ou à l'adsorption d'ions H^+ ?

Pour TOMASSI et SWIERSZCZEWSKA (252), la stabilisation et la reproductibilité des potentiels d'électrodes métalliques immergées dans une solution d'ions étrangers, seraient liées à l'atteinte d'une limite de l'adsorption des ions étrangers et également à la possibilité de l'inclusion de ces ions métalliques dans une structure cristalline en réseau du métal de l'électrode, plus proche de la sienne.

Conclusion.

Aux grandes dilutions, devant une anomalie des potentiels relevés ou dans des évolutions spontanées des potentiels vers des valeurs élevées ou devant des oscillations, on essaiera un traitement préalable de l'électrode en milieu acide dilué et le dosage en l'absence d' O_2 et de CO_2 .

DISSOLUTION EVENTUELLE DE L'ELECTRODE D'ARGENT.

On sait que l'argent est soluble en milieu acide fort concentré et d'après YECK et KISSIN (34), pour des pH inférieurs à 1 ou 2 ; par contre, il n'y aurait pas de dissolution en milieu SO_4H_2 ou CH_3COOH ; pour CUZILY (35), NO_3H n'attaque l'électrode d'argent qu'à partir de la concentration 4 N, tandis que pour SO_4H , PO_4H_3 et CH_3COOH , la concentration doit être supérieure à 10 N. En nous basant sur ces chiffres, et en tenant compte des faibles concentrations en ions halogénures ou argent, utilisées, ainsi que de la sensibilité de la potentiométrie, le pH ne devra pas être inférieur à 2 en milieu NO_3H et à 1 pour SO_4H_2 , PO_4H_3 ou CH_3COOH .

La dissolution de l'électrode d'argent peut également se produire en présence d'air et de CO_2 , probablement par formation directe de Ag_2O , d'après KREPELKA et TOUL (36) ; ces mêmes auteurs ajoutent que la solubilité est sensiblement plus élevée avec des récipients en verre, au lieu de récipients en argent, et cela, probablement sous l'influence des ions alcalins qui sont cédés par le verre : la quantité maxima ainsi dissoute est d'environ 0,036 mg/litre, à 20°C et en 21 jours ; cette concentration est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}\text{N Ag}^+$. D'après KREPELKA et TOUL (37), 0,009 mg seraient dissous dans un litre d'eau en 7 jours, ce qui donnerait une concentration de $8 \cdot 10^{-8}\text{N Ag}^+$.

Ces concentrations sont donc assez élevées car elles correspondent aux concentrations en ions Ag^+ des solutions aux environs du point équivalent de I Ag . Le paraffinage de l'électrode d'argent comme il a été réalisé par MIRNIK et TEZAK, pourrait s'opposer à cette dissolution.

Conclusion.

Ces phénomènes de dissolution, favorisés par l'atmosphère qui surmonte la solution, peuvent donc gêner les dosages aux fortes dilutions, surtout s'ils sont prolongés et en atmosphère O_2 et CO_2 .

5°) Electrodes échangeuses d'ions et électrodes poudre.

Les dosages potentiométriques sont possibles avec des électrodes résines échangeuses d'ions, SIN'IA (229). Egalement par adsorption sur du carbone, il a été observé par TOMASSI (290) que l'électrode poudre révélait un potentiel directement proportionnel à la concentration dans la solution de la substance absorbée ; ainsi l'électrode à base de poudre de carbone et solution KCl , se revêt d'une couche d'ions Cl^- , et agit comme une électrode Cl^- .

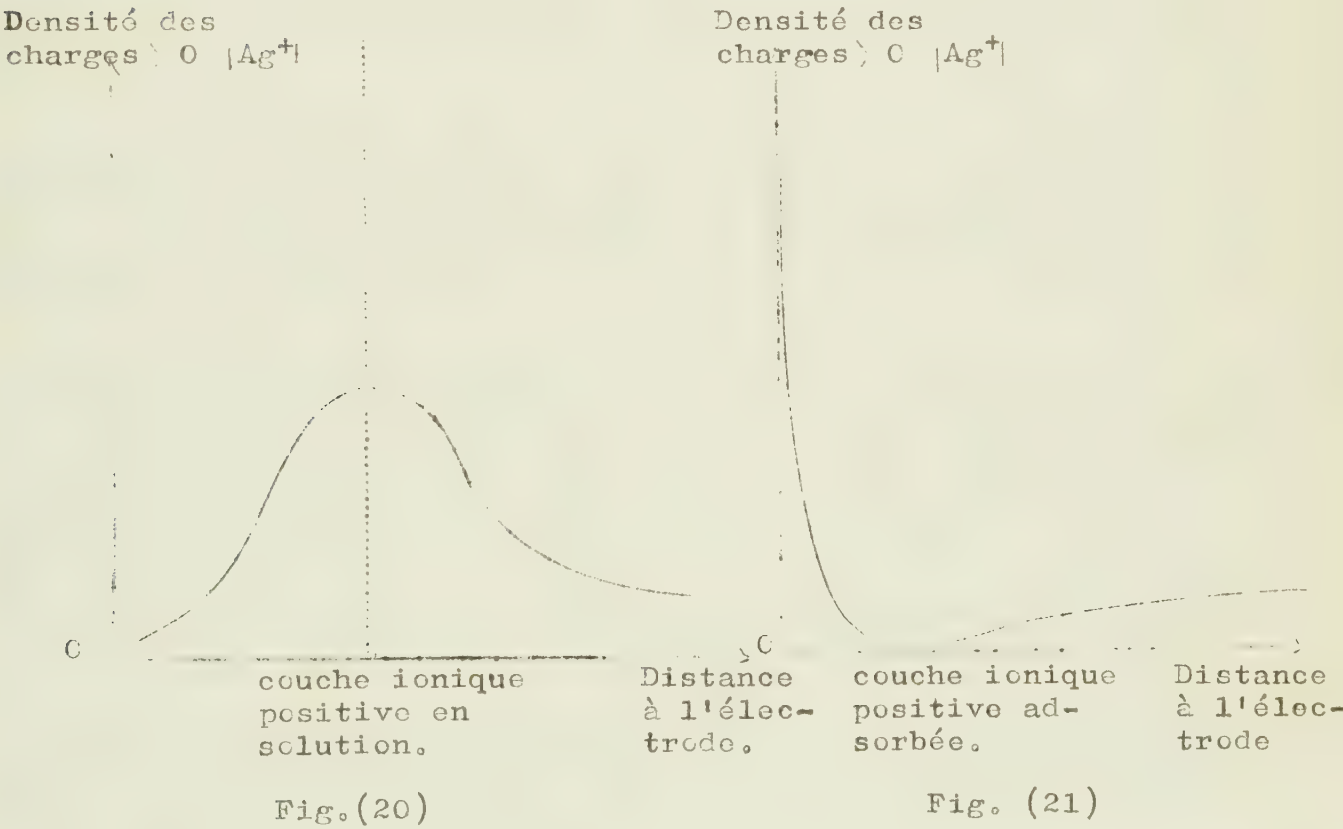
Il ne semble pas, actuellement, que ces électrodes puissent être préférées aux électrodes Ag ou $\text{Ag} \cdot \text{AgX}$, et leur comportement en argentopotentiométrie est à étudier.

6°) Argentopotentiométrie avec électrodes de verre.

MORA (295) a pu réaliser des titrations potentiométriques des ions X^- ou CNS^- par argentométrie, en utilisant une électrode de verre, comme électrode titrante, et une électrode de référence au calomel.

En présence de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, et en opérant sous un fort éclairage de la solution, on note un saut net du potentiel de l'électrode au point équivalent attendu, qui serait dû à une variation du pH de la solution, par suite d'une compétition entre les ions adsorbés sur le précipité, $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, Ag^+ et X^- .

Electrode	Structure de la double couche ionique de					
Ag	-X -X -X +Ag -X -X -X -X +Ag -X -X	Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺ X ⁻ Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺ Ag ⁺	1 ^{re} électrode	Ag	+Ag +Ag +Ag -X +Ag +Ag +Ag +Ag +Ag +Ag -X	X ⁻ X ⁻ X ⁻ X ⁻ Ag ⁺ X ⁻ X ⁻ X ⁻ X ⁻ X ⁻ Ag ⁺ X ⁻
	couche ionique adsorbée	2 ^{ème} couche ionique	Sein de la solution		couche ionique adsorbée	2 ^{ème} couche ionique
	X ⁻ Ag ⁺	Ag ⁺ X ⁻	Ag ⁺ < X ⁻		Ag ⁺ X ⁻	X ⁻ > Ag ⁺
	Excès X ⁻				Excès Ag ⁺	
	Fig. (18)				Fig. (19)	



ELECTRODE ET SA DOUBLE COUCHE IONIQUE.

Selon que la solution comporte un excès d'ions X^- , ou d'ions Ag^+ , l'électrode fixe un excès d'ions X^- , par rapport aux ions Ag^+ , ou inversement. Comme au sein de la solution les ions positifs sont équilibrés par une quantité équivalente d'ions négatifs, au voisinage de l'électrode, et parallèlement à celle-ci, se développe une couche ionique diffuse, dont la charge est opposée à celle qui s'est fixée sur l'électrode ; entre les deux couches, la charge totale des ions contenus, sera en un point déterminé, plus ou moins positive, ou négative, selon que la couche la plus voisine, positive ou négative, est plus ou moins éloignée. (Figures 18, 19, 20, 21).

Sur la figure (18), la couche adsorbée est composée en majorité d'ions négatifs. La répartition des charges positives, Ag^+ , est schématisée sur la figure (20).

Sur la figure (19), au contraire, les ions Ag^+ adsorbés, sont en majorité, et la concentration en ions Ag^+ diminue en s'éloignant de l'électrode, pour atteindre une valeur minima, représentant la couche ionique négative entourant l'électrode ; puis, la concentration des ions Ag^+ augmente pour atteindre sa valeur au sein de la solution. fig. (21).

TARTAR et MAC CLAIN (38), ont pu mesurer expérimentalement, l'épaisseur de la couche diffuse dans la solution : en mesurant les potentiels entre deux électrodes de platine immergées dans des solutions, en présence d'air ou d'oxygène, la zone perturbée autour de chaque électrode peut atteindre dans la solution 0,1 à 0,5 mm, soit 10^6 couches moléculaires.

Les expériences de GERISCHER et VIELSTICH (224) et celles de BREHMER (225) doivent d'ailleurs conduire à une conception dynamique de la double couche ; il existe en effet un échange continu et réciproque entre une électrode Ag métallique et une solution contenant des ions Ag^+ . BREHMER a calculé que cette migration d'ions devait correspondre à un courant dans chaque sens, de l'ordre de $4.4.10^{-2}$ ampère/dm² ; la surface de l'électrode se renouvelle donc sans cesse. KING et LEVY (240) a également montré que l'échange des ions Ag^+ est très rapide entre électrode et solution dès l'immersion, mais peut être retardé par une adsorption étrangère interférente.

Pour KING et SIMONSEN (260), l'échange qui est rapide à l'immersion se fait ensuite beaucoup plus lentement à travers la couche inerte du sel adsorbé. L'échange porterait au plus sur 35 à 50 couches atomiques et au quatrième jour, le courant d'échange dans une solution NO_3Ag 0,5N, n'est plus que de 10^{-9} ampère/cm².

En comparant ces chiffres à ceux de BREHMER (225), la vitesse d'échange au bout de 4 jours a donc considérablement diminuée, et

la couche adsorbée forme de plus en plus écran entre l'électrode et la solution, d'où la nécessité de la rénover pour que l'électrode puisse répondre rapidement aux variations des concentrations Ag^+ et X^- de la solution.

Etant donné la profondeur de cette couche ionique, particulière, que crée l'électrode d'argent dans son voisinage immédiat, lors de son immersion dans la solution, l'agitation mécanique de la solution doit perturber les potentiels mesurés ; à ce point de vue, les expériences ou observations suivantes sont intéressantes .

Lorsque l'expérience est effectuée en solution pure de Ag^+ , assez concentré, l'agitation ne modifie pas la valeur des potentiels relevés au repos ; il n'en est pas de même lorsque la solution contient un précipité d'halogénures d'argent, et plus particulièrement d'iodure d'argent, comme cela a été observé dans l'expérience suivante (dosage 42) ou en milieu ClAg selon KONIG (39).

1°) Cas d'une électrode en milieu IAg .

Le dosage 42 est celui d'une précipitation progressive d'ions I^- par Ag^+ ; sur les graphiques ci-joints, les potentiels sont représentés à la même échelle. La solution ne contient que des ions I^- et Ag^+ ; la concentration initiale en iodure a été de $0,7 \cdot 10^{-4}$.

a) Zone avant le point équivalent.

Douze points ont été pris sur la courbe de précipitation ; les premiers points ont donné des potentiels stables, les points suivants, des potentiels instables.

- Points dont les potentiels sont stables: premiers points de la courbe.

Ces points sont ceux qui sont définis par :

$$\begin{aligned}\text{Ag}^+ &= 0 \\ \text{Ag}^+ &= 0,100 \cdot 10^{-4} \\ \text{Ag}^+ &= 0,200 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

qui donnèrent les potentiels respectifs suivants : -123,2 , -117,0 , et -113,7 mv.

- Points à potentiels instables: points précédents le point équivalent.

A partir de $\text{Ag}^+ = 0,300 \cdot 10^{-4}$, qui donne un potentiel initial de -96,6 mv , et un potentiel final stabilisé autour de -110,8 mv, neuf points ont été déterminés pour les valeurs successives de $\text{Ag}^+ = 0,400, 0,500, 0,600, 0,700, 0,800, 0,900, 0,925, 0,950, 0,975, 1,000 \cdot 10^{-4}$

Temps en minutes

Dosage 42

$I^- = 1,10 \cdot 10^{-6}$ par Ag^+ *if*
 $|I^-| = 0,7 \cdot 10^{-4}$

ions étrangers = K^+ ion d'électroneutralité

-91,3 mv

-10,9mv

agitation

agitation

-15,9mv

12 minutes

19 minutes

repos

-27,3mv

agitation

-35,4mv

repos

-91,4mv

repos

agitation

-114,4mv

2 heures après

-105,2mv 7 minutes

repos

stable
agitation

-28,8 mv

stable
agitation

-12,2 mv

0,400

0,975

1.000 $Ag^+ 10$

-174-



temps en
minutes.

$$I^- = 1.10^{-6}$$
$$(I^-) = 0,7.10^{-4}$$

ions étrangers = K^+ ion d'élec-
troneutralité

Dosage 42

+124,5mv

repos

repos

+15,2mv

+174,2mv

après
19 heures

repos

agitation

agitation

+49,5 mv

+22,5 mv

extrapolation

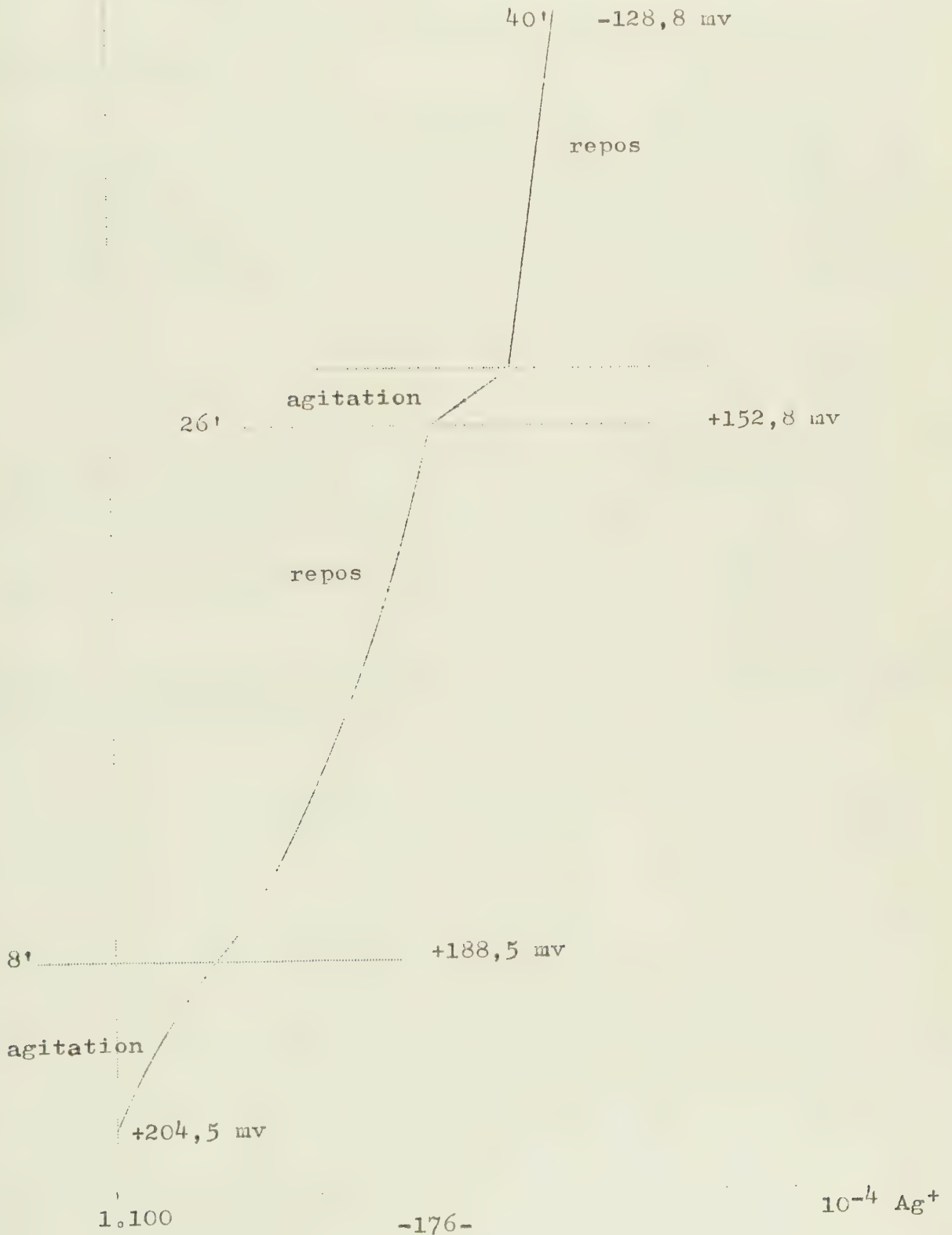
Dosage 42

temps en
minutes.

$$I^- = 1 \cdot 10^{-6} \text{ if}$$

$$|I^-| = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ if}$$

Ions étrangers = K^+ ion d'électroneutralité



12

1. 11. 11

1. 11. 11

et les potentiels mesurés en ces différents points ont tous varié de la même manière ; en chaque point, l'expérience a été ainsi réalisée : addition de l'ion Ag^+ sous agitation, mesure du potentiel d'électrode jusqu'à stabilisation des potentiels mesurés, arrêt de l'agitation avec mesure des potentiels jusqu'à stabilité de ceux-ci, enfin, nouvelle agitation jusqu'à stabilisation des potentiels.

On observe :

1) Deux valeurs pour les potentiels stabilisés, sous agitation et au repos.

L'addition de Ag^+ étant faite sous agitation, le potentiel que l'on mesure ensuite, l'agitation continuant, est très rapidement stable ; lors du repos qui suit cette première phase, le potentiel tend à se stabiliser pour une autre valeur, d'autant plus rapidement que le point équivalent est plus éloigné. En recommençant l'agitation on retrouve le premier potentiel stabilisé à la valeur déterminée dans la première étape de l'expérience. Par un nouveau repos, le potentiel tend vers la valeur déjà mesurée dans ces conditions.

2) La stabilité des potentiels, plus rapide sous agitation.

La stabilisation en phase d'agitation est très rapide (quelques minutes au plus), au repos, la stabilisation à 0,1 mv près, demande 8 à 13 minutes. Les potentiels obtenus au repos sont inférieurs aux potentiels mesurés sous agitation.

3) La différence entre les valeurs de deux potentiels de stabilisation, diminue avec l'approche du point équivalent.

La différence des valeurs des potentiels stabilisés, (potentiels sous agitation-potentiels au repos, va en diminuant comme on approche du point équivalent, et devient nulle le point équivalent attendu venant juste d'être dépassé (voir tableau 1).

Ag^+ ajouté	variation de potentiel
$0,4 \cdot 10^{-4}$	-15,7 mv
$0,5 \cdot 10^{-4}$	-16,4 mv
$0,6 \cdot 10^{-4}$	-14,2 mv
$0,7 \cdot 10^{-4}$	- 8,5 mv
$0,8 \cdot 10^{-4}$	- 8,0 mv
$0,9 \cdot 10^{-4}$	- 7,0 mv

(suite)

Ag ⁺ ajouté	variation de potentiel
0,925.10 ⁻⁴	-6,0 mv
0,950.10 ⁻⁴	-6,0 mv
0,975.10 ⁻⁴	-5,7 mv
1,000.10 ⁻⁴	-6,7 mv
1,025.10 ⁻⁴	+2,2 mv

Tableau (1) des différences
de potentiel agitation/repos
(Dosage 42)

b) Zone du point équivalent.

Les potentiels sont identiques par agitation et au re-

pos.

c) Zone après le point équivalent.

Plus on s'éloigne du point équivalent, et par conséquent plus les ions Ag⁺ sont en excès dans la solution, plus est importante l'augmentation du potentiel, dès que le nouvel incrément de Ag⁺ est additionné, et ceci, sous agitation ; les potentiels vont se stabilisant puis décroissent progressivement : or, on observe dès lors, que l'agitation soit arrêtée ou reprise, une évolution irréversible du potentiel vers la décroissance, contrairement à ce qui a été observé en excès d'ions X⁻ à titrer.

Note :

L'importance des variations de potentiel qui sont mesurées, après le point équivalent est telle que ce dosage 42 n'a pu être poursuivi : pour Ag⁺ = 1,050.10⁻⁴, le potentiel, depuis sa valeur initiale voisine de -100 mv atteint -174,2 mv en 2 minutes, et cela sous agitation ; le potentiel se stabilise alors en 18 minutes, et si à ce moment on cesse l'agitation, le potentiel retombe à -129,8 mv après 10 minutes de repos et à -49,5 mv après 12 heures de repos ; à ce moment là, le potentiel est stabilisé à -51,4 mv sous agitation et à -49,7 au repos.

2°) Cas d'une électrode en milieu ClAg.

KONIG (39) étudia les variations de potentiel d'une électrode d'argent immergée dans une solution de KCl saturée en ClAg. Si l'on fait vibrer l'électrode, le potentiel s'élève d'autant plus que la concentration en KCl est plus élevée ; par arrêt des vibrations, le potentiel retrouve sa valeur initiale en 5 à 8 minutes ;

pour illustrer ce phénomène, les deux valeurs données ci-après, qui sont significatives :

Pour KCl = 0,001 M	E = 27 mv
KCl = 3 M	E = 6 mv

Par contre, en excès d'ions Ag^+ , avec des variations de NO_3Ag , allant de 0,001 N à 1 M, on observerait pas de variations du potentiel, et donc $E = 0$.

Cette auteur observe que l'addition d'hyposulfite de Na, à la dose de 1 gramme pour 200 ml de solution, fait disparaître l'influence de l'agitation, sur la stabilité du potentiel, lorsque l'on opère dans un excès d'halogénure ; KONIG pense que cet effet d'agitation sur l'électrode est lié à la présence de l'oxygène dissous. De même, d'après FACSKO et MINGES (365) l'influence de l'air peut être évitée, en opérant dans des solutions contenant SO_3^{--} , qui ne réduit pas les ions Ag^+ . D'ailleurs, si l'on remplace l'air atmosphérique par de l'azote, l'électrode, au repos, serait déjà plus positive.

COMMENTAIRE.

Ces phénomènes provoqués par l'agitation de la solution, peuvent être attribués à l'évolution propre du précipité, à un accroissement de l'oxygénation de la solution par agitation au contact de l'air, ou à une action mécanique sur la double couche ionique qui entoure l'électrode, par entraînement du solvant.

1ère hypothèse: oxygénation accrue de la solution.

Cette hypothèse n'explique pas que l'action soit réversible, lorsque cesse l'agitation (ceci en excès d'ions Ag^+), car, pourquoi l'agitation cessant, la concentration en oxygène de la solution irait en diminuant ?

2ème hypothèse : évolution du précipité.

Cette évolution est certainement irréversible, devant les faibles énergies mises en jeu par l'agitation ; cette irréversibilité peut donc expliquer le mode de variation des potentiels en excès d'ions Ag^+ , en particulier dans le cas du dosage de I^- (Dosage 42).

3ème hypothèse : action sur la double couche ionique.

Cette action est réversible, et peut expliquer la réversibilité des potentiels de l'électrode, lorsque cesse l'agitation et que le milieu contient un excès d'ions halogénures, que ce soit I^- ou Cl^- ; elle expliquerait de plus, que ce phénomène ne se produise que lorsque le milieu contient un excès d'ions X^- ; en effet, dans ce cas,

la couche ionique la plus éloignée de l'électrode est surtout composée d'ions Ag^+ ; ce sont ces ions qui influencent le potentiel de l'électrode, et non pas, directement tout au moins, les ions halogénures ; comme ils sont éloignés de l'électrode, ils sont donc sensibles à l'agitation. Par contre, lorsque la solution contient un excès d'ions Ag^+ , la couche ionique libre est constituée en majorité d'ions X^- , tandis que la couche adsorbée ou la plus voisine de l'électrode, est constituée principalement d'ions Ag^+ , qui sont ainsi protégés de l'agitation.

On observe d'une manière générale, que l'addition de sels neutres (NO_3NH_4) stabilise les potentiels ; la présence de ces sels neutres modifie la constante diélectrique du milieu et, partant, diminue l'étalement de la double couche ionique, donc la sensibilité de l'agitation.

Note.

La double couche ionique existe également autour de chacun des micelles du précipité, mais l'électrode présente l'intérêt de laisser mesurer facilement les variations de son potentiel électrique ; il en diffère cependant par le fait que l'électrode est un support immobile et stable chimiquement, alors que le micelle est toujours susceptible d'une grande évolution (floculation, etc.).

ETUDE THEORIQUE.

Une étude théorique du potentiel d'électrode a déjà été faite au chapitre de la thermodynamique : cette étude était basée sur des échanges et des équivalences d'énergie : on a pu ainsi relier le potentiel d'électrode à l'énergie libre de la solution dans laquelle cette électrode est immergée, par une réaction réversible, les atomes d'argent de l'électrode pouvant passer dans la solution en s'ionisant sous forme d'ions argent, et inversement, pourvu qu'on leur retire ou leur fournisse des électrons.

Mais on peut étudier par l'électrochimie le comportement de l'électrode d'argent sous l'action du potentiel électrique qu'on lui applique.

On distinguera d'abord les électrodes selon qu'elles sont attaquables ou non, lorsqu'un courant électrique les traverse.

Les électrodes inattaquables sont les électrodes de platine, d'or ou de graphite : au cours des dosages argentopotentiométriques, elles ne participeront à aucune réaction chimique.

Mais, les électrodes d'argent, de mercure, ainsi que celles constituées de certains autres métaux ou d'analgames, ne seront inattaquables que si le milieu reste suffisamment réducteur.

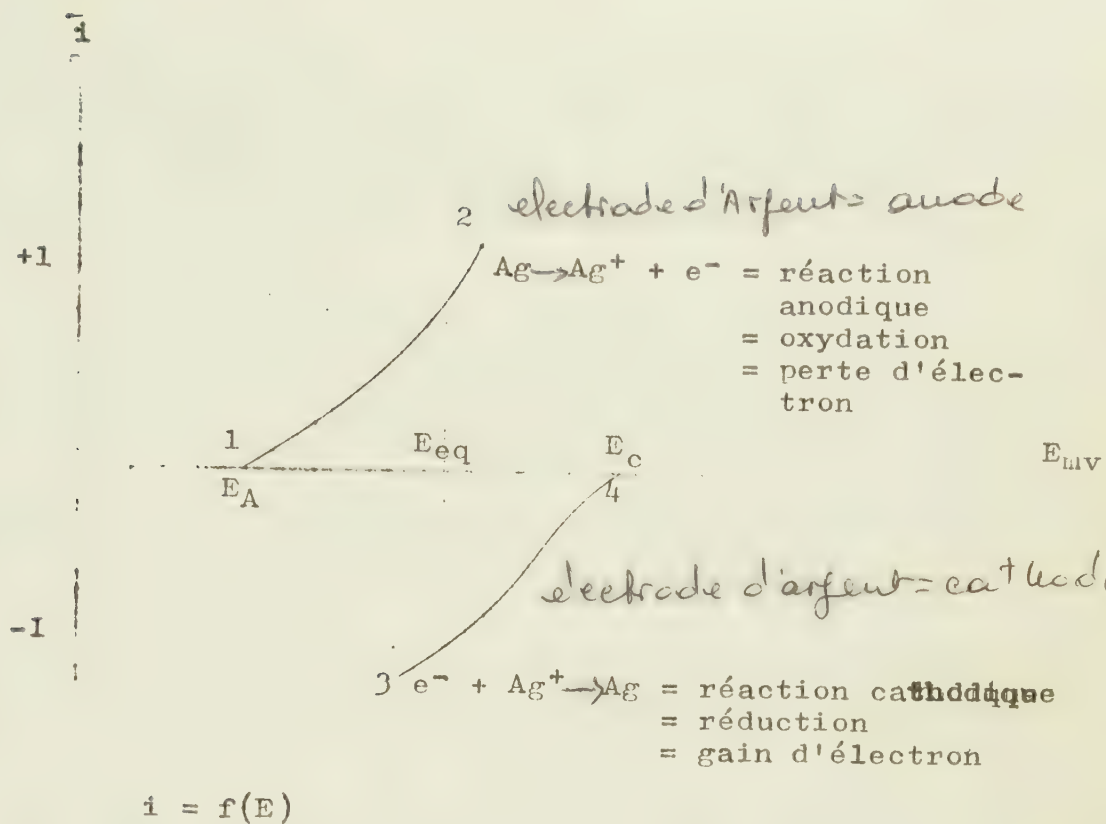


Fig. (23)

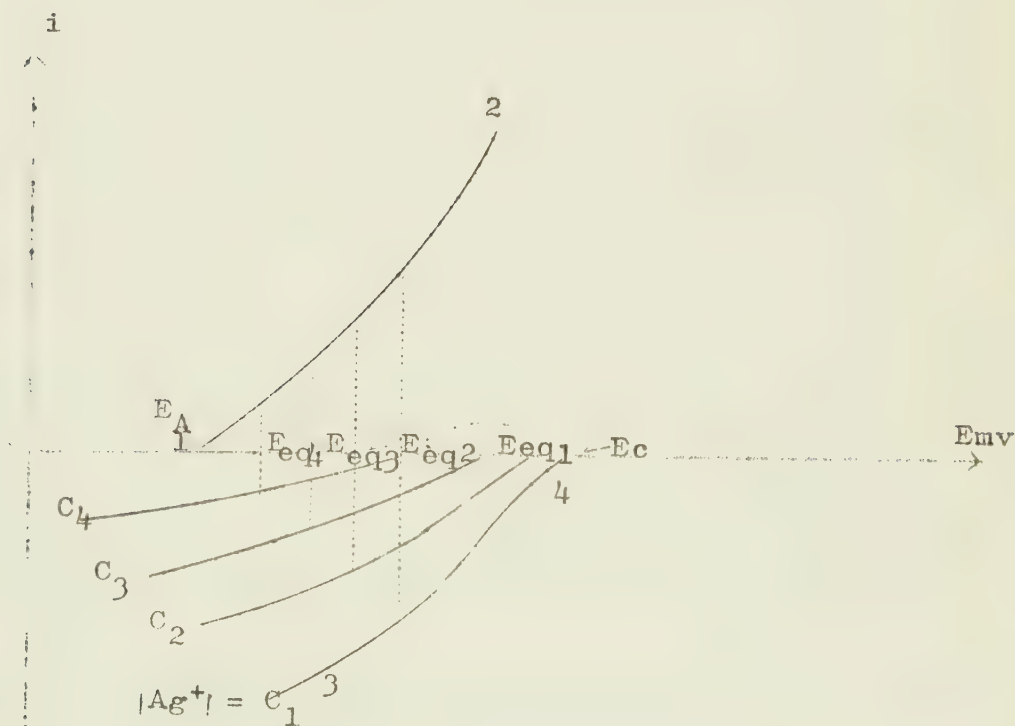


Fig. (24)

On doit également distinguer les électrodes qui font ou non partie des systèmes électrochimiques rapides ; ces électrodes ont la propriété de retrouver très rapidement la stabilité de leur potentiel lorsque les conditions de l'équilibre précédent ont été légèrement modifiées : l'électrode d'argent présente cette propriété, qui peut être démontré de la façon suivante :

Lorsque l'on étudie la fonction $i = f(E)$, dans laquelle i = intensité, et E = différence de potentiel appliquée à l'électrode, et que l'on porte sur un graphique, en abscisse les potentiels imposés à l'électrode, et en ordonnée, l'intensité électrique qui traverse alors l'électrode, on obtient le schéma de la figure (23).

Sur ce graphique, nous remarquons deux portions de courbe bien distinctes ; lorsque l'électrode est l'anode, la fonction $i = f(E)$, décrit la courbe 1-2, tandis que lorsqu'elle est cathode, $i = f(E)$, parcourt la courbe 3-4.

L'intensité, i , étant la manifestation d'un transfert d'électrons, la courbe 1-2 représente la vitesse de la réaction $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$, et la courbe 3-4, celle de la réaction inverse $Ag^+ \rightarrow Ag - e^-$, e^- représentant un électron.

Ces deux réactions sont celles d'un système oxydo-réducteur réversible, $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$, qui prend place à la surface de l'électrode ; à l'équilibre, les deux vitesses de réaction sont devenues identiques, $i_{1-2} = i_{3-4}$, et l'électrode a le potentiel d'équilibre E_{eq} (fig. (23)), qui est donné par les mesures potentiométriques du potentiel de cette électrode.

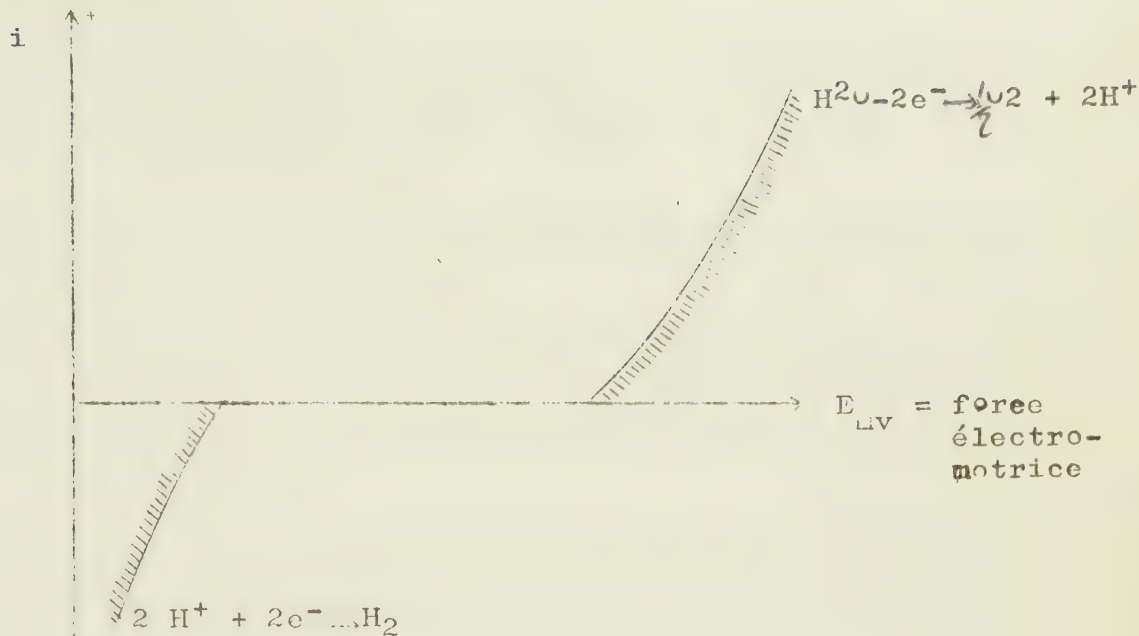
Ce potentiel de l'électrode dépend de l'activité de Ag^+ , et de l'activité de Ag . L'activité de Ag est constante, et il est convenu de lui donner la valeur 1 ; dans ces conditions, le potentiel de l'électrode varie seulement en fonction de la concentration en ions Ag^+ de la solution, et d'après la thermodynamique :

$$E_{eq} = E_0 + 0,058 \log Ag^+ \quad \text{à } 25^\circ C.$$

Si l'électrode est portée à un potentiel E , voisin de la valeur d'équilibre E_{eq} , d'après la courbe $i = f(E)$, on voit que la variation correspondante de l'intensité est importante, et que les vitesses de réaction de l'électrode seront élevées. Ce qui permet au potentiel d'électrode, de retrouver très rapidement une nouvelle valeur E_{eq} , très voisine de E_{eq} initial : il s'en suit que l'électrode d'argent est une électrode dont les potentiels d'équilibre suivent de très près les variations de concentration en ions argent de la solution.

On peut donc affirmer que, si au cours de nos expériences, on relève une instabilité dans les potentiels mesurés à l'aide de l'électrode d'argent, cette instabilité ne peut être attribuée à une mise...

Intensité



Systèmes oxydoréducteurs de l'eau

Fig. (25)

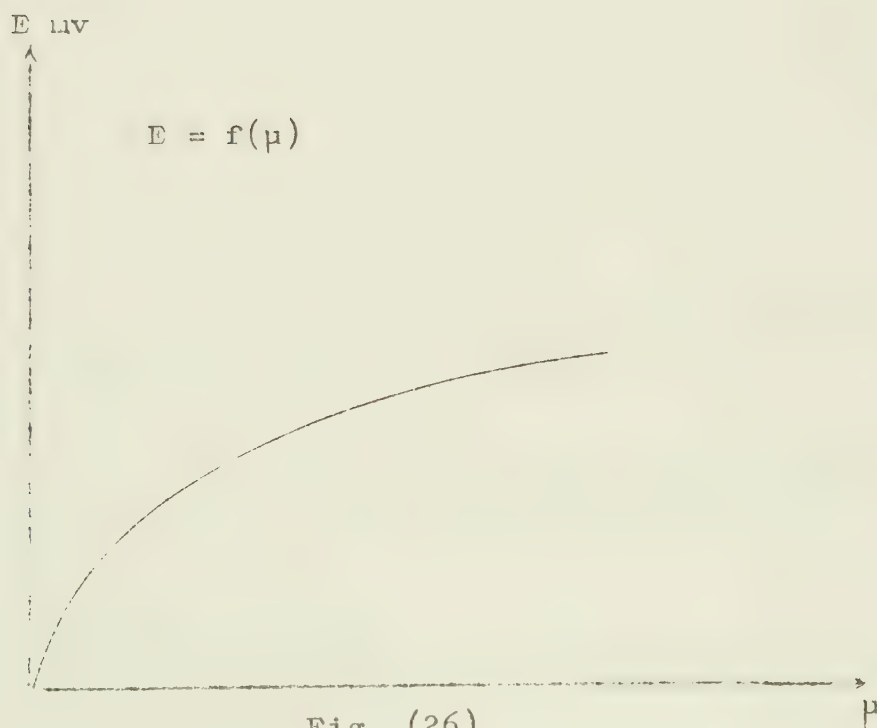


Fig. (26)

en équilibre trop lente de l'électrode, mais à une évolution du précipité. On suppose cependant, que l'état superficiel de l'électrode d'argent n'est pas modifié ou qu'une telle modification superficielle n'influe pas directement sur les potentiels d'électrode.

LE POTENTIEL D'ELECTRODE ET LES SYSTEMES OXYDOREDUCTEURS DE L'EAU.

La portion 3-4 de la courbe $i = f(E)$, s'est déroulée pour une concentration, c_1 , en ions Ag^+ ; pour des concentrations inférieures, c_2, c_3, c_4 , la courbe 3-4 se déplace vers des potentiels de plus en plus faibles, caractérisés par des potentiels d'équilibre de plus en plus petits. Inversement, si les concentrations augmentent, E_{eq} s'élève également, figure (24).

Mais E_{eq} ne peut dépasser certaines limites, qui lui sont imposées par d'autres systèmes oxydoréducteurs, présents dans la solution : l'eau possède les deux systèmes oxydoréducteurs suivants, l'un se manifestant pour les potentiels élevés et l'autre aux potentiels inférieurs, figure (25).

Le premier système oxydoréducteur de l'eau est le suivant :



dont le potentiel est donné par l'équation :

$$E = 1,23 + 0,06 \log [H^+]$$

Le deuxième système oxydoréducteur est donné par l'équation :



avec comme potentiel :

$$E = 0,00 + 0,06 \log [H^+]$$

Cependant, ces deux réactions ont des vitesses d'évolutions très lentes, sauf en présence de catalyseurs, ou bien si l'état d'équilibre est largement dépassé.

On peut, à l'aide des équations précédentes, calculer les potentiels limites que l'on ne devra pas à priori dépasser avec l'électrode d'argent, et on en déduira les concentrations extrêmes en ions argent :

1°) Potentiels minima.

En opérant sur de très faibles concentrations en ions argent, et plus particulièrement alors que le produit de solubilité est

There is a great deal of talk about the
possibility of a new world war. It is
said that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.
They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.
They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.
It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.
They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

It is true that there are many people who
believe that a new world war is inevitable.

They say that the world is now in a state of
tension and that a conflict is inevitable.

loin d'être atteint, ou encore en opérant en milieu hydro-organique, nous pouvons obtenir des potentiels très bas ; or, le deuxième système oxydoréducteur de l'eau décrit ci-dessus, donne des limites minima à ces mesures qui sont fonction du pH :

a) $\text{pH} = 0$

D'après l'équation correspondante du deuxième système oxydoréducteur de l'eau

$$E = 0 + 0,056 \log [H^+] = 0 - 0,056 \text{ pH} = 0 \text{ mv}$$

Le potentiel ainsi calculé, valable par rapport à la demi-pile étalon à hydrogène, devient, relativement à la demi-pile au calomel, -250 mv.

b) $\text{pH} = 7$

Dans ce cas :

$$E = 0 + 0,056 \text{ pH} = -392 \text{ mv}/H_2$$

soit -642 mv relativement à l'électrode au calomel.

c) $\text{pH} = 14$

On a :

$$E = 0 + 0,056 \text{ pH} = -784 \text{ mv ou } -1034 \text{ mv}/\text{électrode au calomel.}$$

Considérons, à titre d'exemple, les valeurs des concentrations en ions Ag^+ de la solution, lorsque le produit de solubilité de IAg , qui est voisin de 10^{-16} , est vérifié, et que la précipitation commence :

a) pour une concentration en $[I^-] = N$

$$E_1 = 800 - 0,056.16 = -96 \text{ mv}/H_2$$

ou -346 mv relativement à l'électrode au calomel. (E_1 pour E limite).

b) pour $[I^-] = N/10$

$$E_1 = -40 \text{ mv}/H_2$$

ou -290 mv/électrode au calomel.

c) pour $[I^-] = N/100$

$$E_1 = -16 \text{ mv}/H_2$$

soit -234 mv/électrode au calomel.

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

$$f(x) = \arctan x$$

It is well known that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis. The derivative of the function is

$$f'(x) = \frac{1}{1+x^2}$$

It is also known that the function $f(x)$ is bounded on the whole real axis. The maximum value of the function is

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \frac{\pi}{2}$$

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = -\frac{\pi}{2}$$

$$f(0) = 0$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

$$f(x) = \arctan x$$

d) pour $[I^-] = N/1000$

$$E_1 = -72 \text{ mv}/H_2$$

ou -178 mv/électrode au calomel.

CONCLUSION.

Pour obtenir, dans des conditions théoriquement correctes, la courbe, au début de précipitation des iodures, à des concentrations initiales élevées, il faut un pH supérieur à 1, pour une solution N/10, à 2 pour une solution N..., etc.

Si de plus, avant le début de précipitation, on veut disposer d'une centaine de millivolts, libres de toute action oxydoréductrice de l'eau, le pH devra être supérieur à 2 pour une solution N/100, à 3 pour une solution N/10, à 4 pour une solution N...

Dans le cas de Br^- et de Cl^- , il n'y aura pas de perturbations, sauf parfois en milieux hydro-organiques, qui diminuent très nettement les solubilités.

Il faut cependant remarquer que lorsque l'on immerge dans du solvant pur, une électrode d'argent même neuve, les potentiels de départ obtenus, sont plus élevés que ceux que l'on pouvait prévoir à partir de cette étude du potentiel oxydoréducteur de l'eau ; ces potentiels doivent donc dépendre également de l'état de surface de l'électrode, de la diffusion d'oxygène vers l'électrode, et de la quantité d'ions Ag^+ , provenant d'une dissolution infiniment petite de l'électrode dans la solution.

Expérimentalement, une différence de comportement assez remarquable de l'électrode d'argent, selon que la solution comporte ou non des ions halogénures, doit être notée.

En effet :

1°) En solution pure.

WOLF et SCHUTT (184) étudiant les potentiels de l'électrode d'argent aux faibles concentrations en ions argent, ou en l'absence d'ions argent, avec les systèmes $Ag/AgClO_4$, $Ag/HClO_4$, $Ag/NaOH$ et $Ag/NaClO_4$, ont observé que l'équation de Nernst ne s'applique plus avec l'électrode d'argent à des concentrations en ions argent inférieures à 10^{-6} - 10^{-7} N.

Si l'on se reporte au dosage 35, dans lequel $X^- = 0$, on observe un potentiel initial de +197 mv, correspondant à une concentration de l'ordre de $8 \cdot 10^{-7}$ (se reporter au tableau 3 en complément du chapitre de thermodynamique) qui correspond bien aux observations de ces deux auteurs.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF THE HISTORY

OF THE UNITED STATES

1910

CHICAGO, ILL.

1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

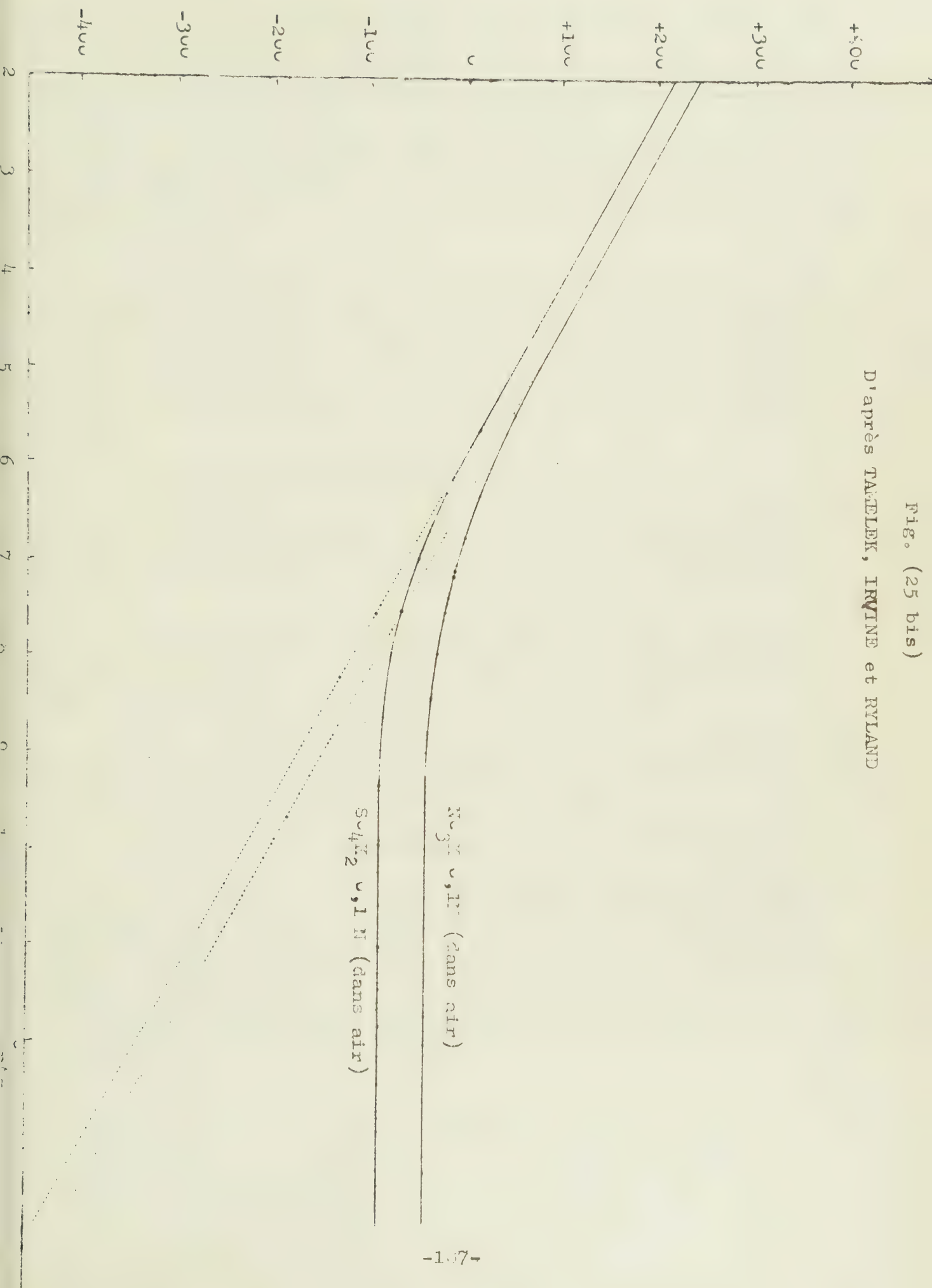
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY
OF THE UNITED STATES
CHICAGO, ILL.
1910

Fig. (25 bis)

D'après TATLEK, IRVINE et RYLAND



TAMELEK, IRVINE et RYLAND (315) étudiant le potentiel des électrodes Ag/Ag^+ et $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, ont montré entre 10^{-3} et 10^{-4} N Ag^+ , que les potentiels sont stables en moins de 15 minutes ; à des concentrations plus basses, les potentiels fluctuent de 10 mv au maximum, autour d'une valeur moyenne. La dilution limite est de 10^{-7} N. En dessous de cette limite la loi de Nernst n'est plus vérifiée. Enfin, la sensibilité limite de 10^{-9} ne peut être dépassée car à de plus fortes dilutions, le potentiel reste insensible. L'absence d'air ne modifie pas ces phénomènes, illustrés par la courbe 25 bis, tracée d'après TAMELEK, IRVINE et RYLAND. Le potentiel minima limite serait alors, d'après ces auteurs, déterminé par l'adsorption de l'électrolyte dominant dans le milieu.

Mais pour IONIN (282), les potentiels inférieurs limites des métaux en solutions aqueuses très diluées sont fonctions du degré d'hydratation de la couche superficielle du métal considéré ; en s'appuyant sur la réaction d'hydratation des ions sur l'interface métal-solution, et considérant la structure de la double couche ionique, IONIN a dérivé une équation qui relierait le potentiel d'électrode à l'activité de l'ion métallique correspondant, et aux constantes des vitesses des réactions d'hydratation et de déshydratation des ions.

2°) En solution contenant des halogénures.

A des concentrations élevées, sans addition d'ions Ag^+ , le potentiel a été, par exemple dans le cas de I^- , dosage 33, avec $[\text{I}^-] = 0,7 \cdot 10^{-2}$, $E = -256,4$ mv, correspondant à une concentration en ions Ag^+ dans la solution de l'ordre de $1 \cdot 10^{-14}$ (le pH était d'environ 6).

Pour des concentrations initiales en ions I^- encore plus élevées, les potentiels initiaux auraient été certainement encore plus faibles, à moins de formation importante de complexes solubles entre les iodures présents et l'iodure d'argent formé.

Par conséquent, en présence d'halogénure, l'électrode d'argent devient sensible à des concentrations en ions argent très inférieures à 10^{-7} , valeur limite en solution pure. N'aurait-on pas dans ce cas des électrodes non plus Ag/Ag^+ mais $\text{Ag}/\text{AgX-X}^-$?

3°) A des concentrations intermédiaires en ions Ag^+ et X^- .

L'électrode répond facilement aux variations des concentrations de la solution en ions Ag^+ , en présence d'un précipité XAg ; ainsi, dans le cas du dosage 33, $[\text{I}^-]_{\text{initial}} = 0,7 \cdot 10^{-2}$, réalisé avec une électrode d'argent pur, toute la courbe de précipitation peut être tracée point par point, même dans la zone du point équivalent ou $[\text{I}^-] \approx [\text{Ag}^+] \approx 10^{-9}$.

La même courbe serait obtenue pour le dosage inverse avec concentration initiale : $[\text{Ag}^+] = 0,7 \cdot 10^{-2}$.

...and the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

...the ... of the ...

Le précipité XAg par sa présence, joue un rôle protecteur vis à vis des très faibles concentrations d'ions Ag^+ ou X^- .

Cette stabilisation des concentrations des ions Ag^+ ou X^- , se ferait donc, en remplaçant par dissociation, les quantités de ces ions qui disparaîtraient par adsorption, formation de complexes ou combinaison chimique.

2°) Potentiel maxima.

On donne ci-dessous, les valeurs limites maxima des potentiels pour différents pH, car le deuxième système oxydoréducteur de l'eau pourrait alors intervenir ; la formule qui permet de calculer ces potentiels est la suivante :

$$E_1 = 1230 + 0,056 \log H^+ = 1230 - 0,056 \text{ pH}$$

a) pour le pH = 14.

D'après l'équation précédente :

$$E_1 = 1,230 - 0,056 \cdot 14 = +446 \text{ mv/H}_2$$

soit +196 mv/calomel.

b) pour le pH = 10.

$$E_1 = 670 \text{ mv/H}_2$$

soit +420 mv/électrode au calomel.

c) pour le pH = 7

$$E_1 = 838 \text{ mv/H}_2$$

soit +558 mv/électrode au calomel.

CONCLUSION.

Pour pouvoir prolonger suffisamment les courbes de précipitation dans la zone contenant les ions Ag^+ en excès, il ne faudra pas opérer à des pH supérieurs à 10. (et ceci, bien entendu, en ne tenant pas compte des conditions de pH nécessaires à la solubilité des ions Ag^+).

POTENTIELS REELS ET POTENTIELS APPARENTS.

Le potentiel réel, tel que nous le donne le calcul théorique, diffère du potentiel apparent mesuré, de la somme algébrique des potentiels de jonction, de force ionique, d'état superficiel de l'électrode et de potentiels de nature inconnue.

Il est possible d'évaluer le potentiel global perturbateur, en faisant la différence entre le potentiel apparent mesuré et le potentiel théorique attendu. Ces potentiels théoriques sont donnés dans les tables qui leur sont consacrées, au chapitre de thermodynamique : ces valeurs ont d'ailleurs pu être obtenues par des expérimentateurs opérant avec des montages spécialement étudiés pour des mesures de thermodynamique et qui éliminent les facteurs de perturbation ; ces techniques particulières mettent en jeu des montages qui ne sont pas utilisables dans les dosages potentiométriques.

ELECTRODE ET FORCE IONIQUE.

Dans l'équation

$$E = E_0 + 0,056 \cdot \log [Ag^+]$$

$[Ag^+]$ représente l'activité des ions Ag^+ de la solution, qui se trouvent à la concentration c .

Comme la concentration de l'ensemble des ions de la solution augmente, les ions Ag^+ semblent avoir une concentration apparente inférieure à leur concentration réelle c : cette concentration apparente représente l'"activité" de l'ion considéré.

L'influence des ions de la solution, sur l'un d'entre eux, est appelée force ionique. Cette force ionique est calculable par la formule :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (148)$$

μ = force ionique
 c_i = concentration de l'ion i
 z_i = valence de l'ion i .

On passe de la concentration à l'activité, (concentration apparente) en utilisant un coefficient d'activité f , qui, pour chaque ion est fonction de la force ionique définie ci-dessus, en utilisant l'équation :

$$a = f \cdot c \quad (149) \quad f = \text{coefficient d'activité.}$$

On remarquera, en argentopotentiométrie, du fait même de la précipitation, que jusqu'au point équivalent, tout au moins, la quantité d'ions qui précipite, est très sensiblement identique à celle qui a été ajoutée à la solution, et la force ionique ne varie pas jusqu'en ce point ; si de plus la solution titrante est relativement concentrée, donc délivrée sous un faible volume, la force ionique restera pratiquement constante tout au long du dosage, et le coefficient d'activité reste alors le même.

Comme $\log f \cdot c = \log f + \log c$, l'équation qui donne le potentiel à partir des activités de l'ion argent pourra s'écrire :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log Ag^+ = E + \frac{RT}{nF} \log f + \frac{RT}{nF} \log c \quad (150)$$

Ainsi, la force ionique révèle sa présence dans les courbes de titration en décalant tous les potentiels de la valeur constante :

$$E_{mv} = \frac{RT}{nF} \log f \quad (151)$$

EVALUATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE.

Si l'on pouvait rendre négligeable tous les facteurs qui perturbent les potentiels mesurés (potentiel de jonction...) la correction pourrait être faite expérimentalement en étudiant comment varient les potentiels mesurés lorsque la force ionique est faite croissante.

La correction peut être faite théoriquement : dans le cas des solutions diluées, DEBYE et HUCKEL, ont donné la formule approchée suivante :

$$-\log f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

qui est valable pour μ compris entre 0,01 et 0,05.

Pour une concentration $Cl^- = N/100$

$$\mu = 0,01$$

d'où

$$\sqrt{\mu} = 0,1$$

et

$$-\log f = 0,05$$

finalement :

$$\Delta E = -0,056 \cdot 0,05 = -3 \text{ mv}$$

Etant donné la marge d'erreur sur les mesures expérimentales de potentiel, l'erreur peut être considérée comme minime, si ce n'est négligeable dans de nombreux cas.

Afin de pouvoir obtenir à des concentrations plus élevées, tout au moins un ordre de grandeurs de E , du à la force ionique, nous supposons qu'à la concentration $Cl^- = N/10$, la formule de DEBYE et HUCKEL est encore suffisamment approchée ; dans ces conditions :

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

si

$$\mu = 0,1, \sqrt{\mu} = 0,3162$$

d'où

$$-\log f = 0,5 \cdot 0,316 = 0,1580$$

avec finalement :

$$E = 0,056 \cdot \log f = -0,056 \cdot 0,1580 = -9 \text{ mv}$$

Toutes les mesures de potentiel sont alors abaissées de 9 mv, valeur non négligeable.

Note : La formule :

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i z_i^2$$

et la formule

$$-\log f = 0,5 \cdot \mu$$

montrent l'influence prépondérante des ions qui possèdent une valence élevée ; de tels ions sont utilisés par de nombreux auteurs à des concentrations élevées, afin de faciliter l'évolution des précipités et la stabilisation des potentiels.

ELECTRODE ET pH.

L'électrode d'argent est sensible aux variations du pH ; c'est ainsi que des titrations potentiométriques de HCl, NO_3H , CH_3COOH , BO_3H , SO_4H_2 , COOH-COOH , acide malonique, acide succinique, acide malcique, acide citrique et PO_4H_3 , ont pu être réalisées, par KHALIFA et ISSA (220), avec une électrode d'argent, NaOH comme réactif titrant, et une électrode saturée au calomel, comme électrode de référence ; les résultats ainsi obtenus ne diffèrent pas de plus de 1,05 % de ceux obtenus avec des indicateurs colorés, bien que les pH des acides faibles ne puissent être mesurés par cette méthode de façon satisfaisante.

Par conséquent, tout au moins aux grandes dilutions, il pourra se révéler nécessaire d'opérer en solutions dont le pH aura été tamponné. SHINER et MORRIS (251) ont également conseillé d'opérer les dosages argentopotentiométriques, en milieu contenant un tampon à base d'acétate, en plus d'un détergent non ionique ; les potentiels se stabiliseraient beaucoup plus rapidement.

D'après CLERC et REUTENAUER (370), un pH inférieur à 13 protégerait d'une interférence de O_2 , sur les potentiels de l'électrode Ag/Ag^+ .

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

1911, 2000

ELECTRODE ET SOLVANT.

Dans la relation :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log [Ag^+]$$

la valeur $0,056 \log [Ag^+]$, ne dépend que de la concentration en ions Ag^+ , quel que soit le solvant ionisant. Si la courbe de précipitation est modifiée, on pourra dans cette hypothèse, supposer que seule la solubilité du précipité d'halogénure d'argent a été changée par la présence de ce solvant particulier.

EFFETS DES SUBSTANCES TENSIOACTIVES SUR LES POTENTIELS D'ELECTRODE.

D'après LEVIN, ULSKE et KOLEVATOVAN (223), dont les expériences portèrent sur des électrodes de Cu ou Zn, la présence de tensioactifs cationiques ou neutres accroissent le potentiel d'électrode de Zn. Par contre, les tensioactifs anioniques n'ont pas d'effet sur les potentiels d'électrodes. Cependant, les variations de potentiel dues aux substances tensioactives diminuent puis disparaissent avec le temps.

Par conséquent, si l'on utilise de tels adjuvants pour améliorer les dosages, on choisira de préférence des substances tensioactives anioniques.

ELECTRODE ET LUMIERE.

La cuve de titrage doit être bien éclairée, car les manipulations qui y prennent place sont minutieuses ; dans ces conditions, on peut craindre une action de la lumière sur l'électrode d'argent.

Certains auteurs préconisent de placer l'électrode d'argent dans l'obscurité ; de même KOLTHOFF et LINGANE (21). Mais cependant, selon YECK et KISSIN (34), on peut très bien opérer avec une électrode Ag ou une électrode Ag/AgCl, en la laissant exposée à la lumière du jour et non pas à une lumière directe, sans que ces électrodes en soient détériorées.

CLARK (13) essaya même d'opérer en lumière rouge, mais les dosages n'en sont pas modifiés, et cette précaution est donc inutile. Par conséquent, la lumière n'est pas un facteur appréciable, pouvant détériorer l'électrode et susceptible de modifier les dosages potentiométriques.

CONCLUSION.

L'électrode est l'élément fondamental des mesures potentiométriques, par la réaction d'oxydoréduction $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$, qui se produit, à son contact, dans les solutions en titrage.

Bien que le platine puisse être utilisé, à des concentrations en ions argent supérieures à 10^{-5} , mais avec une mise en équilibre moins rapide des potentiels, bien que d'assez nombreux auteurs préconisent des électrodes argent-halogénure d'argent, d'autres des électrodes d'argent amalgamées, dont la mise en équilibre serait rapide, mais dont les potentiels sont décalés, l'électrode d'argent faite d'argent pur est la plus simple que l'on puisse construire et entretenir.

Cependant, il a été montré que cette électrode devait être immergée totalement dans la solution, en la disposant à l'extrémité d'un fil de platine qui assure le contact avec le circuit électrique extérieur provenant du potentiomètre.

L'électrode peut toucher les parois de verre du récipient sans perturbation du potentiel.

Après chaque mesure, l'électrode sera renouvelée, le plus habituellement par une méthode mécanique, avec abrasion douce ; mais les méthodes par électrolyse, ou par traitement chimique, doivent être également satisfaisantes ; il a cependant été observé que l'électrode d'argent neuve semblait donner des potentiels stables moins rapidement, que lorsque l'électrode avait déjà été utilisée et nettoyée par abrasion, à la suite de précédents dosages.

On évitera une dissolution possible de l'électrode d'argent en opérant à des pH supérieurs à 1 ou 2, dans le cas d'utilisation de NO_3H . Pour les autres acides, l'attaque de l'électrode d'argent ne se produirait que pour des acidités très élevées, qui ne sont pas atteintes dans les dosages potentiométriques habituels.

La dissolution de l'électrode d'argent, en présence d'air et de gaz carbonique, est négligeable devant les quantités d'ions argent habituellement utilisées en argentopotentiométrie.

La couche ionique diffuse qui entoure l'électrode semble être sensible à l'agitation mécanique de la solution, agitation qui fait varier les potentiels d'électrode ; cette agitation est surtout sensible lorsque la solution comporte un excès d'ions X^- , qui correspond au cas où la couche la plus éloignée de l'électrode est composée principalement d'ions Ag^+ , ces ions conditionnant le potentiel d'électrode ; les sels neutres amenant la contraction de la double couche ionique manifesteraient de cette manière leur action stabilisatrice.

Dans l'étude d'un dosage I^- par Ag^+ (dosage 42) qui est un dosage en solution pure, très diluée, il a été observé que l'agitation, avant le point équivalent, élevait les potentiels d'autant plus, relativement aux valeurs obtenues après stabilisation et au repos, que le point équivalent était plus éloigné ; lorsque l'on arrête l'agitation, le potentiel retrouve peu à peu sa valeur initiale. Il a été observé qu'au point équivalent, l'agitation n'avait pas d'influence sur le potentiel mesuré : ce peut être là, le principe d'une nouvelle technique de dosage. Après le point équivalent, l'évolution irréversible des potentiels a été telle que le dosage 42 n'a pu être poursuivi.

L'étude de l'électrode d'argent peut être faite à partir d'expériences d'électrochimie, dans lesquelles on mesure l'intensité du courant débité en fonction du potentiel appliqué à l'électrode : ces expériences montrent que l'électrode d'argent, faisant partie des systèmes rapides, se mettra rapidement en équilibre avec les ions Ag^+ de la solution.

Le système oxydoréducteur $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$, est limité aux potentiels élevés et faibles, par deux systèmes oxydoréducteurs de l'eau. Ces limites sont les suivantes :

1°) pour les limites minima :

- 250 mv relativement à l'électrode au calomel, en pH = 0
- 392 mv, en pH = 7
- 784 mv, en pH = 14

2°) pour les limites maxima :

- +558 mv au pH = 7
- +446 mv au pH = 14.

Notons que pour $[Ag^+] = 1$, $E = +555$ mv.

Il s'en suit que si pour des solutions aqueuses les dosages de Cl^- et Br^- ne peuvent être perturbés, par contre pour I^- , le pH devra être supérieur à 1 si la concentration initiale de la solution en I^- est $N/10$, à 2 pour $N = 1$, etc. Si l'on veut que 100 mv au moins, en dessous du début de précipitation des iodures, soient libres de toute interférence du système oxydoréducteur de l'eau, le pH devra être supérieur à 4 pour une solution en $[I^-] = N$, à 3 pour $[I^-] = N/10$, ... etc.

Du côté des potentiels élevés, (excès d'ions Ag^+), le pH doit être inférieur à 10.

La force ionique provoque une diminution appréciable des potentiels atteignant environ -9 mv, pour une concentration $N/10$ en Cl^- .

La lumière semble ne pas avoir d'influence sur les potentiels d'électrode.

JONCTION IONIQUE

La jonction ionique des solutions de la demi-pile de référence et de la demi-pile de titrage, introduit dans les mesures de potentiel de l'électrode, un potentiel de jonction.

Pratiquement, on utilise une troisième solution, sous forme d'un pont salin, pour réunir ces deux solutions, afin que ne puisse s'introduire dans la solution de titrage, des ions Cl^- , provenant de la demi-pile de référence au calomel, et pour éviter tout siphonage de l'une à l'autre.

On cherche avant tout à réaliser des potentiels de jonction stables, et en second lieu à les minimiser au maximum.

Enfin, un compromis doit être trouvé entre la nécessité d'utiliser de petites sections pour le pont salin, sections qui facilitent la stabilisation des potentiels mesurés, et la conductibilité de ce pont qui demande des sections suffisantes.

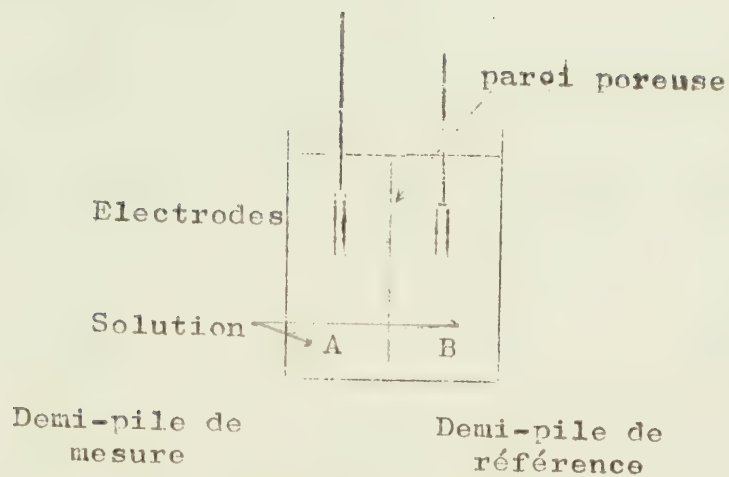


Schéma Théorique

Fig. (27)

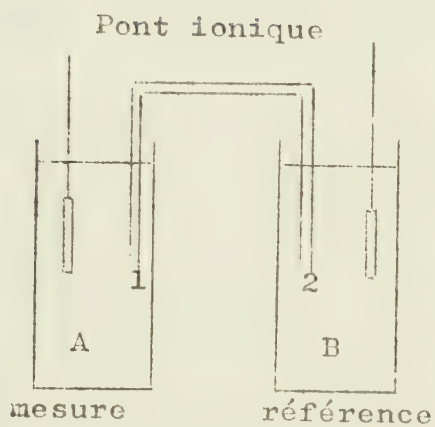


Schéma pratique

Fig. (28)

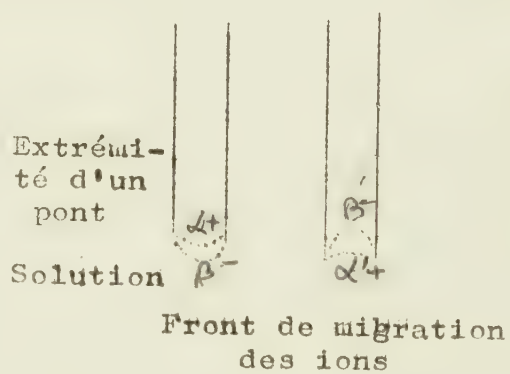


Fig. (29)

POTENTIEL DE JONCTION.

La thermodynamique montre que le potentiel de l'électrode ne peut être mesuré que relativement au potentiel d'une électrode de référence. Les deux électrodes sont reliées par un circuit électrique, chacune d'elle l'étant d'abord à l'une des deux bornes du potentiomètre. Chaque électrode est immergée dans sa solution correspondante, et les deux solutions sont amenées au contact, directement à travers un orifice très étroit, fig. (27), mais le plus généralement par l'intermédiaire d'une troisième solution qui assure la jonction ionique entre les deux premières, fig. (28).

Cette troisième solution, ou pont, peut être réalisée à l'aide d'une simple bande de papier filtre imbibé de solution, et dont les extrémités plongent dans l'une ou l'autre des solutions ; mais, pratiquement, on utilise un tube de verre coudé en forme de U, et rempli de cette solution : l'effet de siphonage étant sensible même pour un tube capillaire, le contact entre la solution du pont et les solutions des demi-piles peut se faire à travers une plaque poreuse ; le plus simple cependant, est de gélifier la solution avec de l'agar-agar, ce qui s'oppose à la diffusion des ions, sans gêner le passage des électrons. ~~Dans le circuit extérieur (l'introduction de l'ident~~

Mais pour O'DONNEL et STEWART (368), les ponts de jonction en fibre d'amiante seraient supérieurs aux ponts à base d'agar-agar.

Au contact des solutions des demi-piles et du pont, une diffusion des ions positifs et négatifs se produit, dans le sens solution-pont, et une autre dans le sens inverse. Or, ces ions ont des vitesses de migration généralement différentes : en se reportant à la fig. (29), à un instant donné, le front de migration des ions positifs du pont vers la solution atteindra la limite, α , et celle des ions négatifs, β , par exemple. Inversement, les ions positifs provenant de la solution atteindront au même instant la limite α' , et celle des ions négatifs la limite β' . Les ions positifs et négatifs seront en un même endroit de la jonction à des concentrations différentes et il s'établira entre ces zones, des différences de potentiel, qui selon le cas, s'ajouteront ou se retrancheront, au potentiel des électrodes.

Lorsque les solutions des demi-piles sont de composition et de concentration voisines, du fait de la symétrie du montage, les potentiels de jonction qui se produisent à chacune des deux extrémités du pont, s'annulent pratiquement : il en serait ainsi si l'on prenait comme demi-pile de référence, une électrode d'argent immergée dans une solution saturée d'halogénures d'argent et de même composition ionique que la solution en titrage.

Ainsi, YECK et KISSIN (25), utilisent un pont au NO_3K , à la concentration N, saturé de AgCl , dans le cas des dosages de l'ion Cl^- ; l'électrode de référence étant une électrode AgCl/Ag , au point équivalent la concentration en ions Cl^- et Ag^+ est donc la même des deux côtés du pont.

Mais en général, on utilise une demi-pile de référence au calomel, et ni les ions ni les concentrations ne sont identiques à chaque extrémité du pont ; les différents types et modes de jonction ont donc été envisagés dans le chapitre de thermodynamique.

Les différents auteurs utilisent pour leur pont, des solutions plus ou moins concentrées d'ions monovalents, selon l'une des deux méthodes suivantes :

1°) La concentration ionique du pont est très supérieure à celle de la solution en titrage, le potentiel de jonction est constant, et sa conductance électrique élevée ; ainsi les ponts de KCl , NO_3NH_4 , NO_3K saturés.

D'après DELAHAY (147), pour que le potentiel de jonction liquide-liquide soit très diminué, il suffirait que la concentration des deux ions, cation et anion, diffusant très sensiblement à la même vitesse, soit dix à cinquante fois plus élevée que celle des électrolytes située de l'autre côté de la jonction.

2°) On ajoute aux solutions des deux demi-piles, les mêmes ions que ceux utilisés pour le pont, et à la même concentration, cette concentration étant elle-même supérieure à celle de l'ensemble des autres ions présents : il n'y a plus ainsi de potentiel de jonction ; par contre, la force ionique des solutions est élevée et de ce fait, le potentiel de l'électrode diffère du potentiel réel, d'une valeur ΔE constante.

Ainsi, dans le premier cas, les potentiels d'électrode sont modifiés de la valeur du potentiel de jonction, et dans le deuxième cas du potentiel crée apparemment par la force ionique : aussi pratiquement, afin qu'on puisse identifier la perturbation des potentiels mesurés, il sera recommandé d'opérer soit avec une solution en titrage, de faible force ionique, et une concentration élevée pour le pont, afin d'obtenir un potentiel de jonction stable ; ou, tout au contraire, utiliser un même sel monovalent à concentration élevée dans toute la pile, afin de pouvoir rapporter les perturbations de potentiels observées à la seule force ionique.

STABILITE DU POTENTIEL DE JONCTION.

UNMACK et GUGGENHEIM (41), par l'étude d'un pont KCl , montrèrent que le potentiel de jonction de ce pont varie de quelques dizaines de millivolts au cours des quinze à trente premières minutes de l'immersion, pour se stabiliser ensuite à une même valeur reproductible à 0,1 mv près, valeur qui est stable au moins 24 heures ; d'ailleurs, l'équilibre du potentiel est d'autant plus vite atteint que la section de la jonction ionique est d'un diamètre plus petit.

J'ai pu faire la même constatation en comparant la stabilité des potentiels de l'électrode, selon que le pont utilisé était de faible ou large diamètre ; cependant au point de vue circuit électrique, la résistance du pont qui possède une faible section est très élevée, ces ponts mesurant une quinzaine de centimètres de longueur, et la solution utilisée étant du NO_3NH_4 N/10 : dans ces conditions, la résistance était d'environ 1.000.000 ohm, ce qui nécessitait le blindage de l'ensemble du montage potentiométrique, puisque, notamment, le simple fait d'approcher les mains du pont, en l'absence du blindage, provoquait une déviation très importante de l'aiguille du potentiomètre.

Mais le compromis est aisé : on utilisera une extrémité capillaire d'environ 3 cm, avec une section intérieure de l'ordre de 1 mm, pour l'extrémité du pont qui est immergée dans la solution en titrage ; le reste du pont aura un diamètre très supérieur, 1 cm de diamètre est suffisant ; un tel pont a donné des résultats satisfaisants ; un schéma en est donné avec les techniques de titrage potentiométrique, fig. (30).

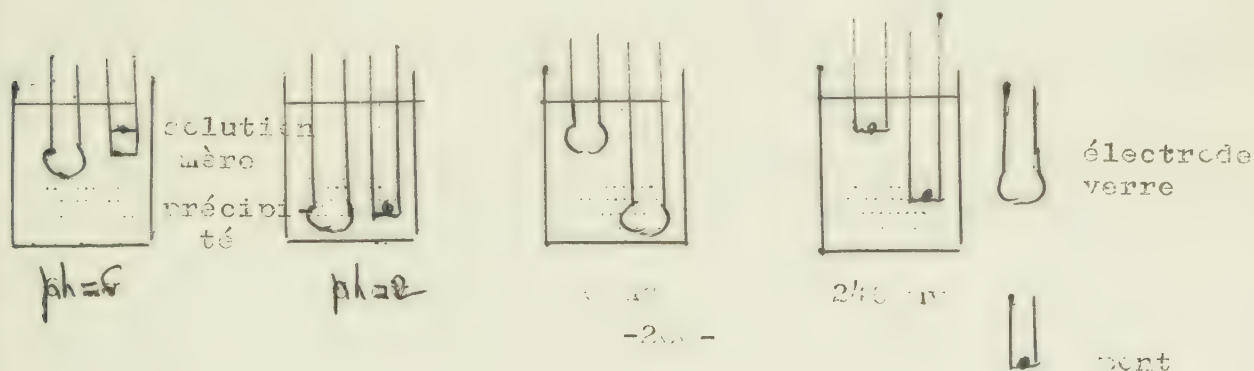
Pour remplir le pont, la solution NO_3NH_4 N/10 gélifiée à chaud par de l'agar-agar, est aspirée avant qu'elle ne se soit refroidie, à l'aide d'une trompe à vide, par l'extrémité de large diamètre.

Les ponts étant très faciles à préparer, seront renouvelés à chaque dosage ou groupe de dosages ; comme on les prépare en série, on les conservera en tenant leurs extrémités immergées dans une solution identique à celle ayant servi à préparer le gel.

D'après MICHAELIS (42), les solutions N/10 donnent, avec KCl, les ponts dont les potentiels de jonction sont les plus reproductibles. Mais, comme il a été vu au chapitre de la thermodynamique, les potentiels de jonction étant d'autant plus faibles que la concentration saline du pont est plus élevée, la plupart des auteurs opèrent avec des ponts de KCl saturés.

Une cause de perturbation importante des potentiels de jonction, a été observée par JENNY, NULSEN, COLIMAN et WILLIAMS (146) ; en immergeant la jonction ionique de leur montage non pas dans la solution mère, mais au sein des particules colloïdales du précipité, ils observèrent que ces particules colloïdales modifient les vitesses relatives de diffusion des ions K^+ et Cl^- .

Les exemples suivants, réalisés avec une électrode de verre, sont suffisamment explicites.

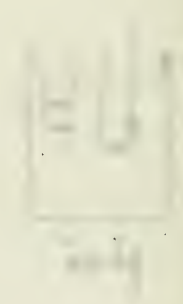


In the second part, the author describes the various methods used to collect and analyze data. This includes the use of surveys, interviews, and focus groups to gather information from a diverse range of participants. The data is then analyzed using statistical techniques to identify trends and patterns. The document also mentions the importance of keeping the data secure and confidential, as it may contain sensitive information.

The third part of the document focuses on the results of the research. It presents a series of tables and graphs that illustrate the findings. The first table shows the distribution of responses for different categories, while the second graph shows the trend over time. The document concludes that the results are significant and provide valuable insights into the subject matter.

Finally, the document discusses the implications of the findings and offers recommendations for future research. It suggests that further studies should be conducted to explore the relationship between the variables identified in the research. The document also mentions the potential applications of the findings in various fields, such as business and social sciences.



En conséquence, si le précipité devait être important, on évitera d'immerger l'électrode d'argent et l'extrémité du pont au sein du précipité.

NOTE.

1) La gelée d'agar-agar utilisée était de 3/100 dans des solutions NO_3NH_4 N/10 ; la gélification a été obtenue au bain-marie, le temps nécessaire à l'épaississement de la gelée.

2) Au point de vue composition, d'après SHARKOV et BOYARSKAYAC (256), ces gels d'agar-agar sont formés de polysaccharides linéaires et de dérivés du galactose plus ou moins hydrolysés.

3) Il est possible de remplacer la jonction ionique par pont salin en utilisant comme électrode de référence, une électrode de verre, et en maintenant le pH de la solution en titrage, à pH constant

BROWN et JACKSON (234), KRYUKOV (239), LEFFERTS (285) utilisent le système électrode d'argent, électrode de verre, et pH mètre comme appareil de mesure, pour le titrage argentopotentiométrique de l'ion Cl^- 10^{-4} à 10^{-3} N, avec comme solvant CH_3COOH .

Le saut de potentiel au point équivalent serait satisfaisant. Egalement, KRYUKOV (239) a utilisé un dispositif voisin avec : électrode Pt/Ag/AgCl, une électrode de verre comme électrode de référence et mesures avec un potentiomètre sur la gamme des pH. Le solvant dans ces expériences était H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ou l'acétone, acidifiés par SO_4H_2 2 N (une goutte pour 10 cm³).

CONCLUSION.

On utilisera un pont de jonction ionique, pour réunir la solution en titrage et la solution de la demi-pile étalon.

Comme potentiel de jonction et force ionique se superposent, et afin de pouvoir plus facilement identifier d'éventuelles perturbations dans les mesures du potentiel de l'électrode, la solution en titrage sera de force ionique peu élevée, la concentration du pont étant au contraire forte, de sorte que la perturbation pourra être attribuée pour la plus grande partie, au potentiel de jonction ; ou tout au contraire, on distribuera dans l'ensemble des solutions de la demi-pile et du pont, les mêmes ions monovalents à une concentration très supérieure à celle de l'ensemble des autres ions, et la perturbation des potentiels pourra être ainsi rattachée à une force ionique élevée.

Il a été montré par UNMACK et GUGGENHEIM, dans le cas d'un pont KCl, que le potentiel de jonction se stabilise en 15-30 minutes,

d'autant plus rapidement que la section du pont est plus étroite : par conséquent, l'extrémité du pont immergée dans la solution en titrage sera de faible diamètre, tandis que le reste du pont aura une section suffisante pour que la conductance de celui-ci reste suffisante. De plus, le montage potentiométrique étant achevé, on attendra environ un quart d'heure avant de commencer le titrage, tout au moins lorsqu'une grande précision sera recherchée. On évitera d'immerger l'électrode d'argent et l'extrémité du pont au sein d'un précipité abondant.

De même, pour KAHLWEIT (269), si les ponts salins peuvent être utilisés dans les mesures électrochimiques, tant que le potentiel de diffusion est indépendant des concentrations des solutions à mesurer, par contre l'effet de "suspension" est une cause d'échec dans l'utilisation des ponts ioniques.

La solution du pont pourra être gélifiée à 3 % par de l'agar-agar.

La solution utilisée a été NO_3NH_4 N/10, puisque cette concentration donne les potentiels de jonction les plus reproductibles ; mais on peut valablement utiliser des concentrations plus élevées, ces concentrations permettant d'obtenir des potentiels de jonction plus faibles.

POTENTIOMETRE

Les potentiomètres, pour une technique argentopotentiométrique, doivent avoir une sensibilité d'au moins 0,1 mv. Aussi, leur construction met en jeu des montages électroniques suffisamment complexes, pour que l'étude particulière des potentiomètres, si elle devait être entreprise, dépasse les buts et les limites de cette thèse de physicochimie ; d'autant plus, que l'on trouve dans la littérature, des ouvrages spécialisés sur ces appareils, et que l'on peut se procurer, dans le commerce, des potentiomètres convenant parfaitement aux dosages entrepris.

Les renseignements qui seront données ci-dessous, indiqueront les caractéristiques du potentiomètre à adopter ; les observations particulières qui ont été faites sur le potentiomètre utilisé de marque Radiometer, et qui sont certainement valables pour de nombreux autres potentiomètres, ont été données dans le but d'en obtenir parfois un meilleur fonctionnement.

POTENTIOMETRE.

Le potentiomètre doit donner au moins le 1/10 de millivolt ; il doit être très stable, afin que sa dérive soit négligeable, entre l'instant où l'on effectue la standardisation du potentiomètre sur la pile étalon, et l'instant de la mesure. La demi-pile étalon est une demi-pile au calomel le plus généralement, parfois au SO_4Hg_2 , KRYUKOV (239).

Les mesures, rapportées dans cette thèse, ont été effectuées avec un potentiomètre Radiométer ; il donna toute satisfaction après que les piles d'origine furent remplacées par des piles d'origine française, et qu'un accumulateur électrique fut utilisé pour le chauffage des lampes de l'appareil, une résistance suffisante ayant été mise en série pour lui permettre de donner seulement le voltage de 1,5 volts prescrit.

Des piles Mazda de 60 volts furent utilisées pendant des périodes supérieures à 1 an d'usage journalier, sans que des phénomènes de polarisation ne se manifestent.

Des essais de dosage utilisant des appareils automatiques avec enregistrement en continu des courbes de titrage, ne m'ont pas donné toutes satisfactions dans le cas des solutions très diluées.

CIRCUIT POTENTIOMETRIQUE.

Tous les fils de connection doivent être blindés ; le blindage des fils ainsi que la caisse du potentiomètre sont mis à la terre.

Lors des mesures de pH, la cuve de titrage dût être placée dans une cage de Faraday, elle-même mise à la terre ; la cage de Faraday peut être constituée très facilement avec ces grilles métalliques perforées que l'on peut utiliser pour servir d'enveloppe à des appareils électroniques ; en pliant une telle grille, en dièdre, on enserre facilement le montage entre deux dièdres placés verticalement ; ces dièdres peuvent être écartés sans difficultés pour accéder à la cuve de titrage. Le moteur de l'agitateur fut maintenu en dehors de cette cage de Faraday.

CONCLUSION.

Il faut un potentiomètre très stable, dont on surveillera avec attention l'alimentation électrique ; il devra donner au moins le 1/10 de mv. Les fils de connection seront blindés et mis à la terre en même temps que l'enveloppe extérieure du potentiomètre.

LE MONTAGE TITRIMETRIQUE

Le montage utilisé est des plus simples ; comme ce dispositif s'est révélé très suffisant, il ne fut pas modifié ; il peut être conseillé pour tous les dosages portant sur une solution dont le volume est de plusieurs centimètres cubes. Dans le cas des micro-méthodes, jusqu'à 0,1 à 0,2 ml, la méthode précédente peut être transposée. Au delà, on se rapportera à des techniques particulières, telles celles décrites par KIRK.

Le montage type, qui fut utilisé, comportait une électrode d'argent immergée, une cuve de titrage constituée par un tube à centrifuger en verre pyrex, un pont ionique à extrémité capillaire contenant une solution de NO_3NH_4 N/10 gélifiée avec de l'agar-agar, un agitateur animé d'un mouvement de rotation à l'aide d'un moteur électrique, enfin, un thermomètre à mercure.

L'isothermie de l'ensemble du montage fut assurée en opérant dans une pièce du laboratoire dont la température était constante.

L'éclairage du montage ne pose pas de problème particulier ; on utilisera avec satisfaction une lampe montée en projecteur sur un bras articulé.

Montage expérimental
(Echelle 1/1)

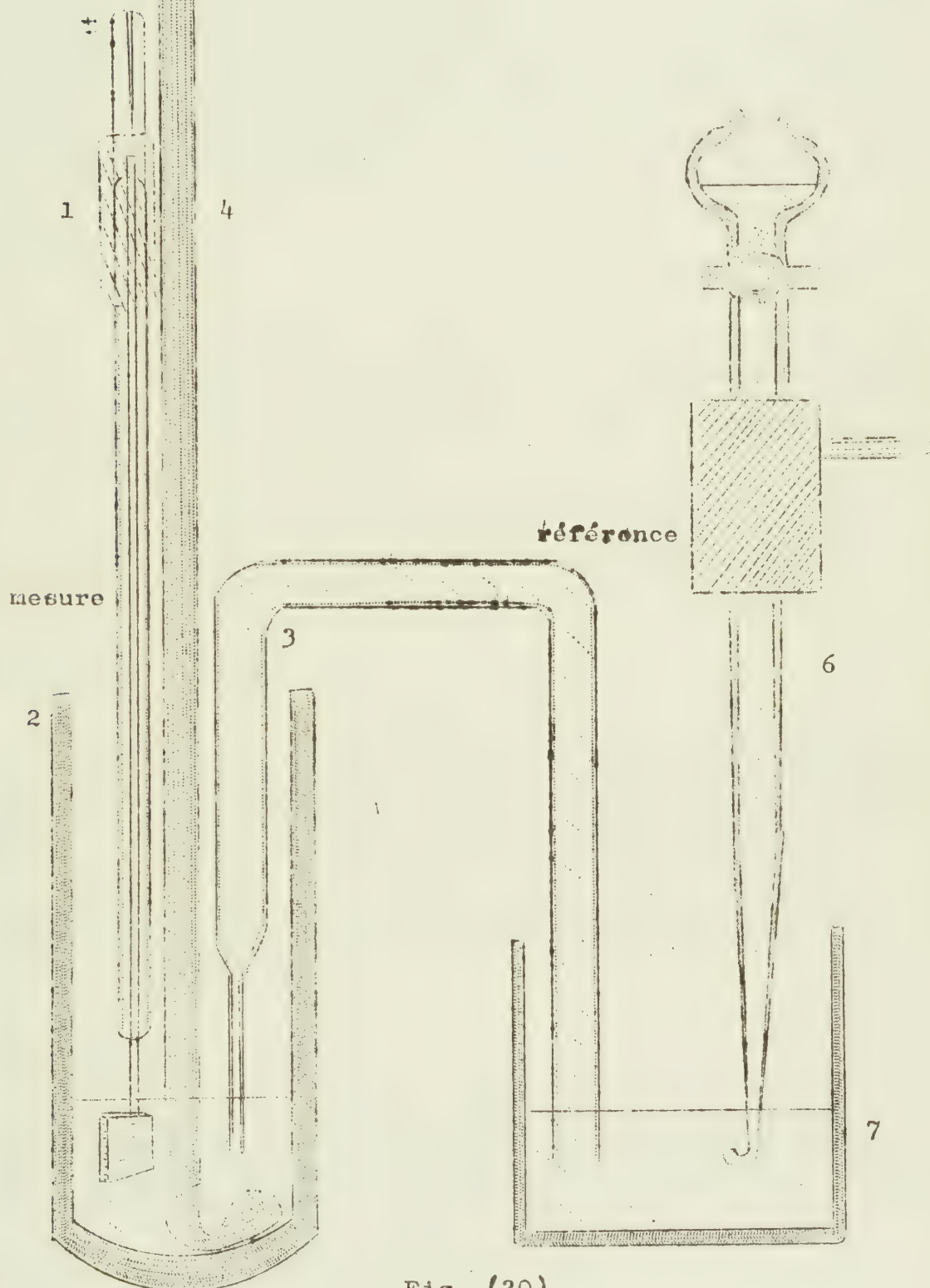


Fig. (30)

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON

1780

1781

1782

1783

1784

1785

1786

ELECTRODE (1).

Dans la figure (30), l'électrode est représentée à l'échelle réelle ; l'électrode utilisée est celle qui a été décrite au début de ce chapitre : ce fut une plaque d'argent, et pour les microméthodes une petite boule d'argent, fixée à l'extrémité d'un fil de platine ; ce fil de platine traverse un tube de verre extérieur à la solution et s'engage dans une fiche électrique qui lui est solidement fixée à l'aide d'une vis de serrage ; ce montage de l'électrode permet de la séparer facilement du reste du circuit électrique, sans à avoir à démonter celui-ci, pourvu que l'on ait préalablement retiré la cuve titrimétrique.

CUVE TITRIMETRIQUE (2).

La cuve utilisée fut un simple tube à centrifuger en verre pyrex de 5 centimètres de diamètre, et qui était maintenue en place à l'aide d'une pince métallique dont les trois mors étaient recouverts de tubes de caoutchouc, afin que la cuve ne puisse s'échapper malencontreusement vers le bas.

Si l'on déserre très légèrement la pince, et en faisant coulisser avec précaution le tube vers le bas, on dégage la cuve sans avoir à toucher au reste du montage, que ce soit l'électrode, le pont, l'agitateur ou le thermomètre.

PONT DE JONCTION (3).

Comme il fut spécifié précédemment, le pont de jonction adopté, fut constitué d'un tube en U, de 1 cm de diamètre, mais comportant une partie effilée de 3 cm de long et de 1 mm environ de diamètre intérieur ; ce pont fut rempli à chaud par une solution de NO_3NH_4 N/10, gélifiée au bain-marie par 3/100 d'agar-agar.

Les ponts sont renouvelés à chaque dosage, et ils sont entre-temps, conservés en immergeant leurs deux extrémités dans une solution de NO_3NH_4 N/10.

AGITATEUR. (4)

L'agitateur fut constitué d'un tube de verre pyrex plein, dont l'extrémité fut incurvée pour former une palette inclinée, et dont la forme fut telle que dans sa rotation, l'agitateur pouvait passer au plus près du fond du tube ; en effet, la solution

titrante dont la densité, dans le cas des solutions de faible force ionique, est la plus élevée, tombe au fond de la cuve, d'où nécessité pour la palette de l'agitateur de frôler le fond de la cuve ; et dans le cas des grandes forces ioniques, la solution titrante a tendance à rester au contraire en surface, la forme très inclinée de la palette de l'agitateur, permet d'effectuer un brassage très efficace des couches supérieures et inférieures de la solution.

Les agitateurs à action magnétique sur barreau aimanté, doivent également convenir.

On notera que les parties immergées de l'électrode, du thermomètre et du pont, empêchent que la solution ne soit entraînée, sans brassage, par l'agitateur, et par conséquent, jouent un rôle important dans l'agitation de la solution.

La vitesse de rotation de l'agitateur, qui était entraîné par un moteur électrique, était de 2 tours par seconde.

L'entraînement de l'agitateur, par le moteur électrique, utilisait, comme intermédiaire, un tube de caoutchouc d'épaisseur suffisante, tels les tubes utilisés pour les trompes à vide moléculaire, afin de faciliter le démontage de l'agitateur, ou d'éviter, en cas de blocage de l'agitateur sur le fond de la cuve, une répercussion mécanique sur l'ensemble du montage.

TERMOMETRE. (5).

Le thermomètre utilisé fut un thermomètre gradué en dixième de degré ; sa partie supérieure était terminée par une boucle, servant à le suspendre, à l'aide d'un fil, au portoir. Seul le bulbe du thermomètre était immergé dans la solution. Pour introduire de petits incréments de solution titrante, qui étaient mesurés avec les micropipettes, on retirait le thermomètre jusqu'à porter son bulbe au contact de la micropipette, le thermomètre restant au dessus de la solution ; puis, en immergeant à nouveau le bulbe dans la solution, tout en prenant grand soin d'éviter tout contact avec les parties non immergées de la demi-pile de titrage, on était certain d'avoir intégralement transmis à la solution le réactif délivré par la micropipette.

DEMI-PILE DE REFERENCE. (6).

La demi-pile de référence était une demi-pile étalon saturée au calomel, demi-pile qui est fournie avec le potentiomètre Radiométer ; cette électrode est immergée dans un becher (7) contenant une solution saturée de KCl.

[Faint handwritten notes and markings]

ISOTHERMIE.

La cuve de titrage ne peut être placée dans une bouteille isolante, de crainte, plus particulièrement dans le cas des solutions concentrées, que le caractère exothermique des réactions de formation des halogénures d'argent n'amène une élévation progressive de la température.

De plus, il fallait réaliser l'isothermie de la demi-pile de référence et de la demi-pile de titrage : dans ces conditions, le plus simple est d'opérer les dosages dans une pièce noire, située à l'intérieur du laboratoire ; il fut observé qu'ainsi la température ne variait que de quelques dixièmes de degrés sur plusieurs heures ; la seule difficulté est d'ordre psychologique, les dosages étant souvent longs, parfois de toute une journée ; de plus, le local n'étant pas aéré, le cubage de la pièce réservée à ces dosages potentiométriques, doit être important. Il est encore préférable d'opérer dans des pièces climatisées, la température étant contrôlée à l'aide d'un thermostat, mais on observera qu'avec certaines installations, tout au moins, les variations de température de la pièce, autour de la température moyenne, atteignent facilement plusieurs degrés, du fait des circuits de convection de l'air chaud, qui se forment à la mise en marche des circuits de chauffage électrique.

Par contre, la température sera en moyenne identique toute l'année, ce qui facilite la comparaison des potentiels des différents dosages réalisés. A défaut de pièce climatisée ou de chambre noire, on installera le montage loin des fenêtres que l'on isolera par un rideau de plastique.

ECLAIRAGE.

Le montage fut éclairé avec une lampe d'une centaine de watts, montée dans un réflecteur sur tige orientable.

AGITATION PAR GAZ NEUTRE.

On pourrait utiliser, pour le brassage de la solution, un barbotage d'azote ; en plus de l'agitation, on aurait chassé de ce fait l'oxygène atmosphérique présent ; à condition de pouvoir éviter les pertes de liquide lors de l'éclatement des bulles à la surface de la solution, cette utilisation de gaz neutre pourrait être envisagée avec intérêt, plus particulièrement avec les électrodes renouvelées par voie chimique ou électrolytique ; dans le cas des faibles dosages, il faudra veiller à ce que ce barbotage de gaz neutre ne soit pas à l'origine d'une évaporation sensible de la solution, amenant une variation de volume appréciable de celle-ci, ou, en milieu acide, cause d'une perte d'acides halogènes volatils. Mais on pourra saturer ce gaz de vapeurs de solvant par barbotage préalable.

CONCLUSION.

On utilisera un montage titrimétrique des plus simples ; rappelons cependant que l'électrode d'argent doit être entièrement immergée, qu'elle doit être facilement démontable, que la cuve titrimétrique doit pouvoir se dégager très facilement par un coulissage vers le bas, que l'agitateur doit être efficace en mélangeant, parfaitement et rapidement, couches inférieures et supérieures de la solution : une vitesse de rotation de deux tours par seconde est satisfaisante. Le pont de jonction fut un tube en U à extrémité capillaire, contenant une solution de NO_3NH_4 N/10, gélifiée avec de l'agar-agar. Le thermomètre au dixième de degré, doit être suspendu au montage, par un fil, afin qu'il puisse, par dégagement vers le haut, être utilisé pour introduire dans la solution, les petits incréments de solution titrante délivrés par les micropipettes. La demi-pile étalon est généralement une demi-pile au calomel.

Pour réaliser l'isothermie de l'ensemble du montage, on opérera dans une pièce thermiquement isolée, sinon dans une pièce climatisée. L'éclairage sera suffisant mais modéré. On peut envisager une agitation par barbotage d'un gaz inerte de façon à faire des titrages en l'absence d'oxygène, mais il faudra éviter les pertes de liquide par projection ou évaporation, et les pertes d'acides halogénés, en milieu acide, car ils sont volatils.

LES TECHNIQUES DE MESURE

Les équations des précipitations théoriques, permettront de tracer la courbe de précipitation d'un dosage théorique correspondant à une prise d'essai initiale de 10 cm³ de ClK N/10.000 et à une solution titrante de NO₃Ag N/100. Cette courbe de précipitation permettra de rappeler les différentes parties caractéristiques d'une précipitation.

La courbe théorique a été préférée à une courbe expérimentale, car elle correspond à une précipitation à l'état pur, sans les phénomènes perturbateurs qui proviennent de l'électrode, du circuit potentiométrique, ou d'une évolution propre au précipité.

En se plaçant ainsi dans des conditions idéales, il sera plus facile de décrire les différentes méthodes de dosages, et de les comparer.

On adjoindra à ces techniques, les méthodes dérivées d'observations expérimentales ou basées sur des utilisations purement mathématiques des données potentiométriques.

Les différentes méthodes appartiennent à l'un des sept groupes suivants :

A) Méthodes utilisant la connaissance du potentiel au point équivalent.

Ces méthodes peuvent utiliser :

- 1°) Le potentiel équivalent calculé théoriquement.
- 2°) Le potentiel équivalent repéré expérimentalement.
- 3°) Le potentiel équivalent déterminé par le maximum de la dérivée, ce maximum étant simplement repéré d'après les valeurs potentiométriques relevées, ou calculé par extrapolation graphique.
- 4°) Le potentiel équivalent par le minimum de l'inverse de la dérivée, repéré d'après les chiffres des relevés de potentiel, ou calculé par extrapolation graphique.

B) Méthodes dosant sur pente potentiométrique.

C) Méthodes utilisant les produits de solubilité.

méthode originale

Ces méthodes permettent de calculer les quantités des ha-

• non graphique

logénures initialement présents, par localisation du début de la précipitation (méthode originale). Le sigle adopté est D.E.P., ou Début Extrapolé de la Précipitation.

D) Méthodes déterminant pAg ou pX .

On développera plus particulièrement une nouvelle méthode par $d\ pAg$.

E) Méthode utilisant la stabilisation des potentiels au point équivalent.

Dans l'étude de l'évolution du potentiel en chaque point du dosage, il a été observé, dosage (42), que les potentiels, au point équivalent, étaient stables, et non influencés par la mise en oeuvre ou l'arrêt de l'agitation ; ce peut être là le point de départ d'une nouvelle technique de dosage, particulièrement intéressante dans les dosages à grande dilution et faible force ionique ; conditions correspondant souvent à des potentiels instables (méthode originale).

F) Méthodes de dosage sur un halogénure de substitution, à XAg plus insoluble.

Il est possible de substituer à Cl^- ou à Br^- à doser, une quantité équivalente d'ions I^- ; d'après HEIICHIRO et HOZUMI. D'autre part, PETERS et LINGANE (355), utilisent cette substitution d'halogène dans une technique s'appuyant sur la connaissance des produits de solubilité.

G) Méthodes par interpolation mathématique. (non graphique)

Ces méthodes exploitent les données numériques successives d'un dosage potentiométrique $E = f(Ag^+)$, obtenues soit par addition d'incrémentes de réactif précipitant de volume constant, soit d'incrémentes de volumes tels que la variation de potentiel d'un point du dosage au point suivant soit toujours du même ordre de grandeur.

E mv

Courbe Théorique

Dosage Cl^- M 10^{-4} par Ag^+ M 10^{-2}

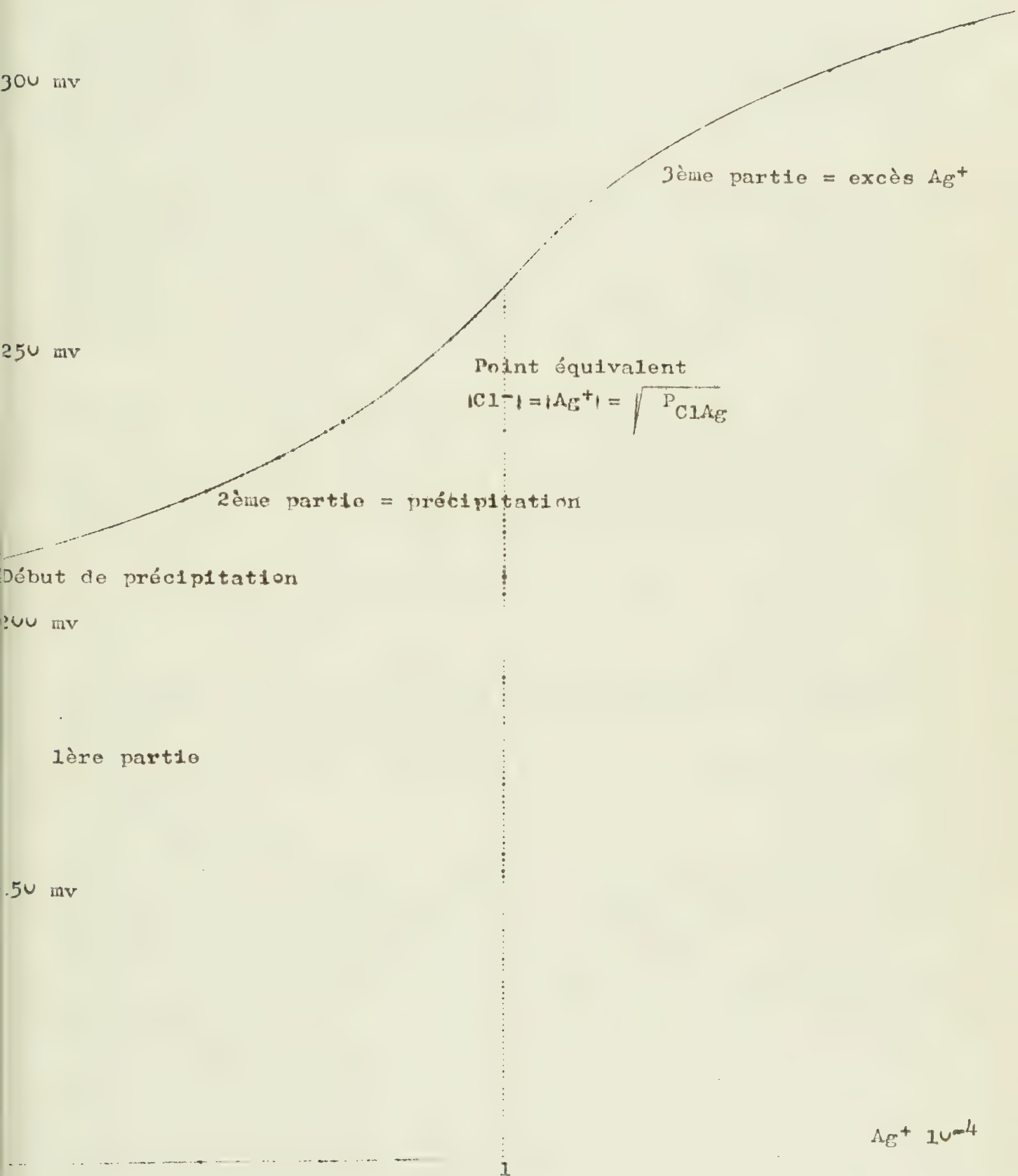


Fig. (31)

LA COURBE DE PRÉCIPITATION.

Cette courbe de précipitation est obtenue en portant sur un graphique, en abscisse, les quantités totales successives d'ions argent ajoutés ; en ordonnée, les potentiels relevés après chaque addition de réactif titrant : on obtient ainsi une série de points que l'on réunit en traçant une courbe semblable à la courbe théorique, qui est la courbe de précipitation.

Afin d'avoir une courbe obtenue dans des conditions idéales de précipitation, nous étudierons les différentes parties des courbes de précipitation en prenant l'exemple théorique du dosage de 10 cm³ de ClK M/10.000 par NO₃Ag M/100 : ainsi, aucune place ne sera faite dans cette courbe, aux phénomènes perturbateurs dus au précipité, à l'état de l'électrode, au circuit potentiométrique, et de cette manière, la discussion des différentes techniques argentopotentiométriques, sera grandement facilitée.

On trouvera dans la partie expérimentale, une comparaison de dosages réels utilisant ces différentes techniques.

Nous choisirons la valeur des incréments successifs de NO₃Ag ; de telle sorte que le potentiel n'augmente chaque fois que de 5 à 10 mv, comme dans les dosages expérimentaux. On portera de plus, avec précision, sur la courbe, le point marquant le début de précipitation, ainsi que le point équivalent.

Le graphique correspondant à la formule :

$$E = f(\text{Ag}^+)$$

donne une série de points suffisamment rapprochés pour que nous puissions tracer avec précision la courbe théorique de précipitation de ClK M/10.000 par NO₃Ag M/100. Fig. (31).

Cette courbe de précipitation comprend trois parties très différentes :

1ère partie.

Les incréments de Ag⁺ ajoutés ne sont pas encore suffisants pour provoquer la précipitation, les concentrations en Ag⁺, atteintes par la solution étant encore trop faibles pour que le produit de solubilité $[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = \text{P}_{\text{ClAg}}$ soit vérifié.

D'autre part, étant donné l'équation de la constante de dissociation :

$$\frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{ClAg}]} = K$$

et la valeur très élevée de K , la quantité de ClAg dissoute, et non dissociée, est très petite devant la quantité de ClAg , dissociée ; dans ces conditions, la courbe de précipitation est pratiquement celle des incréments d'ions Ag^+ ajoutés, dilués dans 10 cm³ de solution initiale à titrer ; cette courbe montre que les potentiels sont très rapidement croissants avec Ag^+ ajouté.

2ème partie.

Cette partie de la courbe de précipitation va du début de précipitation, au point équivalent.

Le début de précipitation amène un arrêt brutal de l'accroissement des potentiels, et la courbe de précipitation devient presque parallèle à l'axe des Ag^+ ajoutés. Puis, les potentiels s'élèvent de plus en plus rapidement, comme la quantité totale d'ions Ag^+ ajoutés, se rapproche de la quantité d'ions Cl^- initialement présents dans la solution : en ce point où $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$, la variation de potentiel atteint un maximum qui caractérise le point équivalent.

Cette deuxième partie qui correspond pratiquement à la précipitation, commence donc au début de précipitation et se termine pratiquement au point équivalent. Elle se déroule avec en solution, une concentration plus élevée d'ions à titrer que d'ions titrants, et se termine avec l'égalisation de ces deux concentrations.

3ème partie.

Cette partie présente un excès d'ions Ag^+ dans la solution. L'accroissement de potentiel diminue peu à peu, la courbe étant symétrique, par rapport au point équivalent, à la deuxième partie de la courbe de précipitation. Elle n'a pas de limite, si ce n'est la solution de NO_3Ag , puisqu'étant donné la dilution de la solution titrée par la solution titrante, elle tendra vers le potentiel que donnerait une solution de NO_3Ag N/100.

DOSAGE INVERSE. 10 cm³ de NO_3Ag M/10.000 par ClK M/100.

Dans ce cas, on retrouverait la courbe précédente, mais décrite en sens inverse ; de plus elle comporte avant que la précipitation ne soit effectuée, une portion de courbe horizontale, qui rencontre la courbe de précipitation Cl^- par Ag^+ , comme débute la précipitation.

La courbe de précipitation Cl^- par Ag^+ est décrite en passant par le point équivalent, et se continue en excès Cl^- , sans être limitée par le point de début de précipitation du dosage Cl^- par Ag^+ , mais seulement loin du point équivalent, par une concentration en Cl^- de la solution devenue voisine de celle de la solution titrante, ou par la solubilité de ClK utilisé comme ion titrant. si ClK est utilisé à l'état cristallin.

METHODES DE DOSAGE.

La courbe de précipitation qui vient d'être étudiée permet de donner des exemples de dosage, pour les différentes méthodes ci-après ; on complètera ces méthodes en donnant les méthodes ayant des bases purement expérimentales, techniques ou mathématiques.

A) METHODES UTILISANT LE POTENTIEL AU POINT EQUIVALENT.

On utilise comme fin de dosage, la valeur du potentiel au point équivalent, rarement au potentiel équivalent théorique, presque toujours le potentiel expérimental ; ce potentiel équivalent peut être directement localisé sur la courbe de précipitation ; les méthodes habituelles déterminent le potentiel équivalent par localisation au maximum de la dérivée, ou au minimum de l'inverse de la dérivée.

1°) Point équivalent par potentiel équivalent théorique.

La valeur du potentiel équivalent théorique, pour le chlorure d'argent dans l'eau, et à 25°C, est de +265,7 mv. Si par addition très progressive d'ions Ag^+ , le potentiel de l'électrode est amené à cette valeur, la quantité d'ions Ag^+ utilisée pour arriver en ce point, donnera par simple égalité, la quantité d'ions Cl^- présente initialement dans la solution. A une autre température correspond un autre potentiel équivalent théorique.

En pratique, on ne connaît pas la valeur de la correction à apporter aux potentiels mesurés, valeur qui tient compte du potentiel de jonction, de la force ionique. Donc, la valeur de 265,7 mv donnée par l'électrode, pour ClAg à 25°C, ne correspond pas au potentiel expérimental au point équivalent vrai, et la méthode est difficilement utilisable.

2°) Point équivalent par potentiel équivalent expérimental.

Cette méthode est des plus simples. Elle impose cependant d'opérer dans des conditions bien standardisées, et par conséquent, ne pourra être envisagée que pour une série de dosages.

Les conditions expérimentales de ces dosages devront être en effet bien standardisées, car il faudra choisir une même température pour tous les dosages, que ce soit en été ou en hiver ; d'où nécessité d'opérer dans une pièce climatisée à 25°C par exemple, une température plus basse risquant d'être facilement dépassée en été.

Les ponts de jonction ionique utilisés devront être toujours semblables à eux-mêmes (diamètre du tube capillaire, nature de la solution...) et la force ionique de tous les dosages devra être identique ; pour cela, un même sel neutre, dont les ions auront même mobilité, pourra être ajouté à toutes les solutions à titrer, afin

d'obtenir facilement cette même force ionique dans tous les titrages, et diminuer les potentiels de jonction ionique.

De nombreux dosages préliminaires seront effectués pour établir le potentiel équivalent repéré, à 0,1 mv près, avec application du calcul statistique.

Enfin, pour réaliser des conditions de précipitation identiques, il faudra déterminer le rythme d'addition de l'ion titrant, les concentrations, la vitesse d'agitation, la force ionique, le pH, la durée du repos avant les mesures de potentiel, afin que le précipité soit lui aussi standardisé et de mise en équilibre rapide.

En contre-partie, les avantages de cette méthode seront importants :

a) Ces dosages sont rapides, d'autant plus que, loin du potentiel équivalent repéré, il n'est pas nécessaire d'attendre la stabilisation complète du potentiel après chaque addition de réactif précipitant.

b) Cette méthode est adaptable au titrage automatique, dans lequel, l'addition du réactif titrant sera mécaniquement arrêtée, dès que l'électrode donnera le potentiel équivalent préalablement fixé.

c) Cette technique n'est pas influencée par la dilution de la solution, par la solution titrante ; en effet, dans tous les cas, au point équivalent, on détermine un potentiel qui correspond à la concentration surnageante en Ag^+ , d'une solution pure en ClAg . Cette méthode s'appliquera donc facilement aux microdosages.

d) Ces dosages sont très précis : dans le cas du dosage théorique envisagé, $\text{ClK M}/10.000$, le volume initiale étant de 10 cm³, on calcule, en supposant que le potentiel repéré et le potentiel mesuré, sont connus tous deux à 0,1 mv près, les erreurs volumétriques étant supposées négligeables, la quantité d'ions chlorure comme déterminable à $\pm 2/1.000$ près.

e) La méthode étant à la fois insensible à la dilution (pourvu que le précipité ne soit pas redissous), et très sensible, elle sera applicable aux grandes dilutions.

Finalement, cette méthode sera intéressante dans de nombreux cas, plus particulièrement lorsque l'on voudra doser rapidement ou que la dilution ne sera pas négligeable, comme c'est le cas dans les microdosages.

Inconvénients : nécessité d'une mise au point préalable, de conditions opératoires standardisées ; de plus, contrairement aux deux méthodes suivantes, il ne sera pas fait de tracé minutieux de la courbe de titrage, permettant de suivre la bonne marche du dosage et de mettre en évidence d'éventuelles erreurs accidentelles.

$$r = \frac{\Delta E}{\Delta Ag^+} \cdot 10^{-4}$$

Courbe Théorique

Dérivée

Dosage $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-2}$

50

00

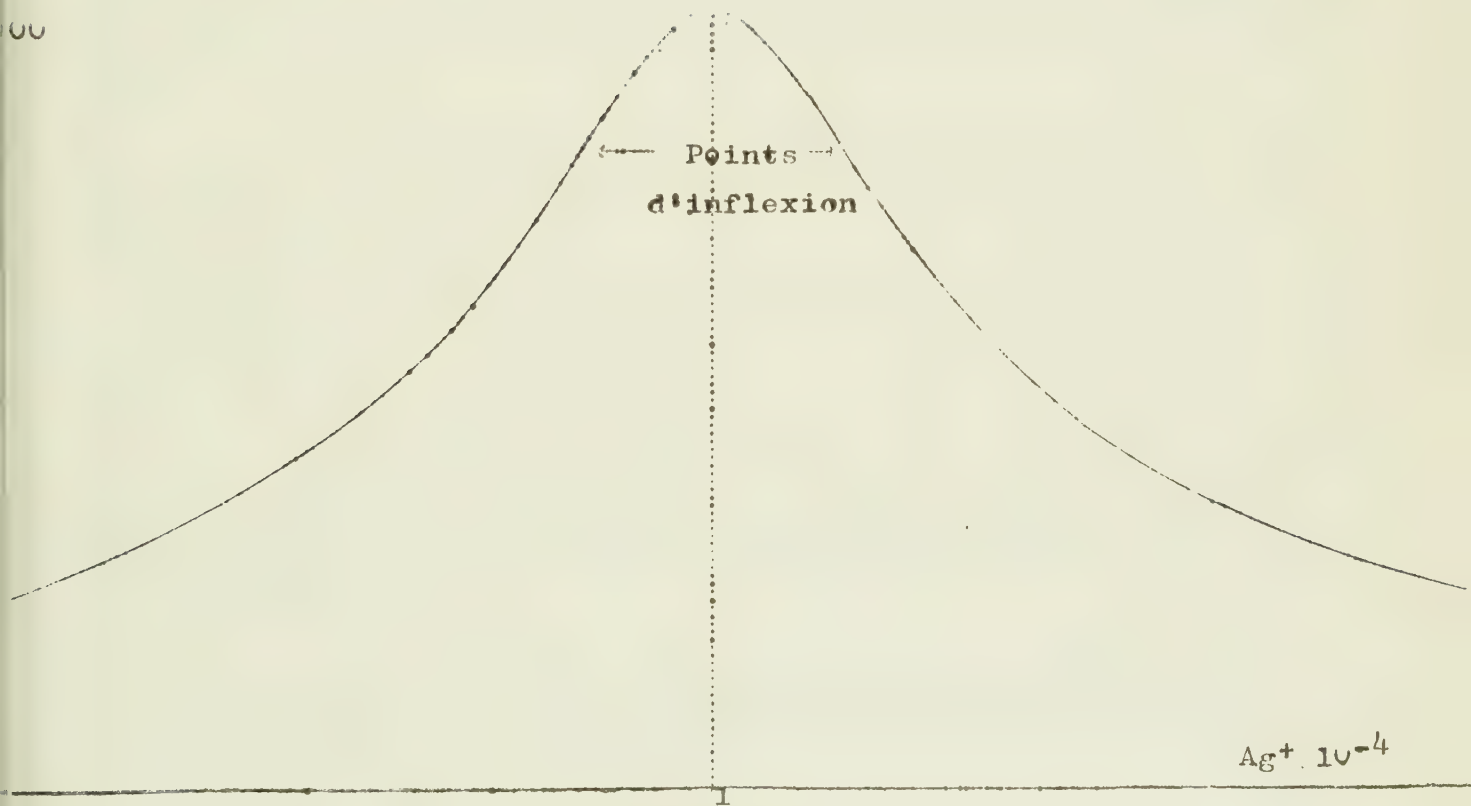


Fig. (32)

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

3°) Point équivalent localisé au maximum de la dérivée.

Cette Méthode est la plus utilisée ; son principe est le suivant : pour un même incrément de réactif titrant ajouté à la solution à titrer, l'accroissement du potentiel est maximum au point équivalent.

Dans cette Méthode, on étudiera donc la courbe

$$y' = \Delta E / \Delta Ag^+$$

dont le maximum localise le point équivalent. Ce maximum peut être estimé par simple examen de la courbe ; ou bien, on construira par interpolation graphique, le maximum de la dérivée.

a) Localisation du maximum de la dérivée.

Cette courbe $y' = \Delta E / \Delta Ag^+$, pourra être tracée avec d'autant plus de précision que l'on disposera de plus de points, donc que les additions successives de réactif titrant seront plus nombreuses.

Ainsi, la localisation du point équivalent sera faite dans une zone d'autant plus étroite ; mais cette recherche d'incrémentes aussi petits que possible est limitée par la sensibilité du potentiomètre, qui mesure les potentiels à 0,1 mV près, et surtout par le fait que les précipités évoluent d'eux-mêmes plus ou moins lentement ; si bien que pour des incréments utilisés, trop petits, on ne pourra plus affirmer que le point équivalent est localisé dans tel incrément, ou dans l'incrément voisin ; finalement, le résultat peut être moins précis, alors que la technique semblait être améliorée.

Le dosage expérimental (24), donne, de cela, un exemple significatif ; les valeurs des différences de potentiel entre les points voisins du point équivalent sont groupées dans le tableau suivant :

$Ag^+ 10^{-4}$	1,2375	1,2400	1,2425	1,2450	1,2475
E mV	9,6	13,3	13,4	13,3	11,3

Une homogénéisation insuffisante, une erreur de quelques pour-cent sur l'incrément de réactif titrant qui représente une erreur de quelques 1/10.000 sur le dosage total, une attente plus ou moins longue de la stabilisation du potentiel, la lecture de ce potentiel à 0,1 mV près, suffisent pour déplacer le point équivalent de 0,5/100.

La localisation du point équivalent pour tel incrément d'ions titrants, peut être malaisée lorsque l'on recherche seulement dans un tableau, la valeur la plus élevée de la dérivée.

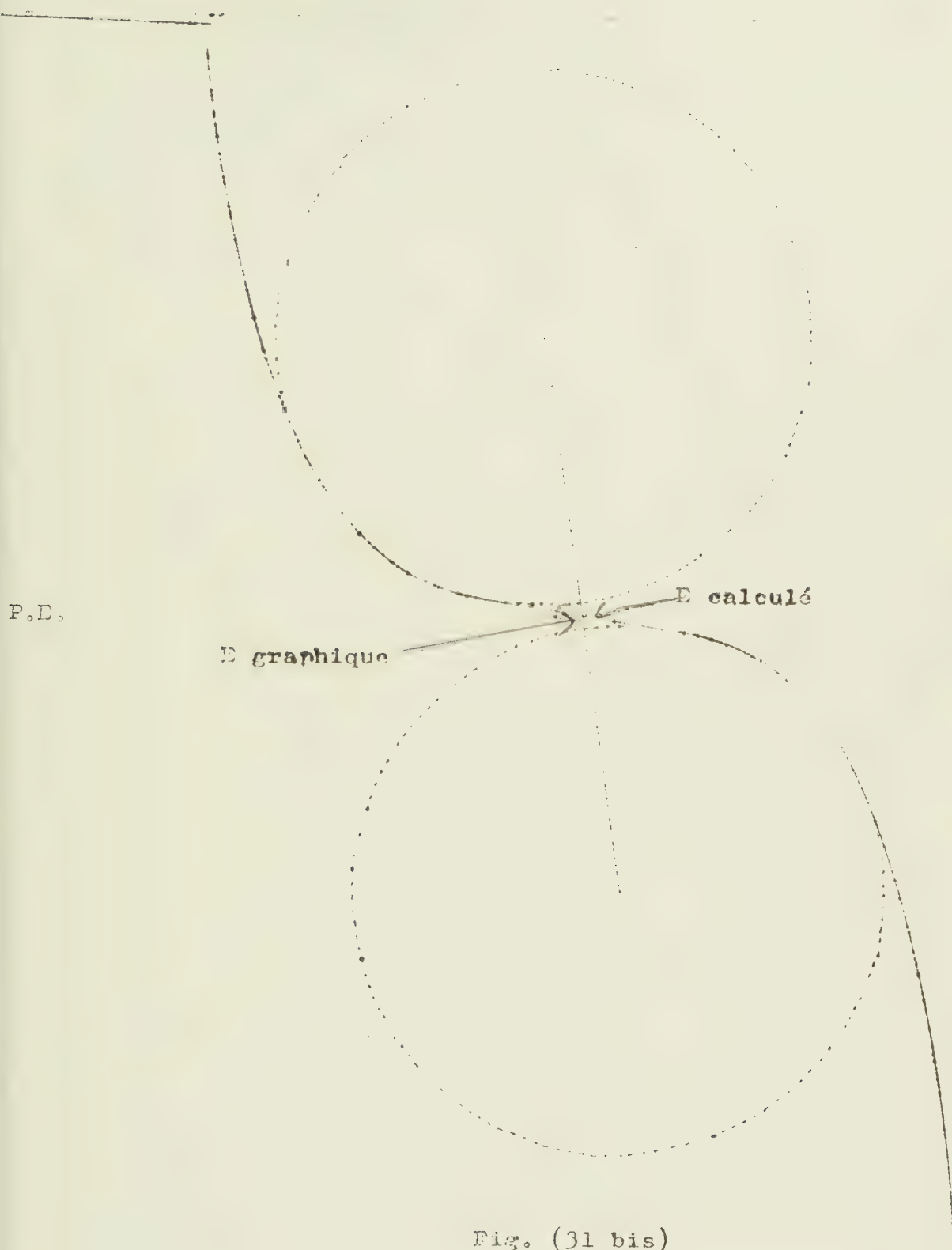


Fig. (31 bis)

10^{-4}

$1/y', 10^{-8}$

Courbes théoriques

Dérivée et inverse
de la dérivée par
extrapolation.

Dosage $\text{Cl}^- 10^{-4}$ par
 $\text{Ag}^+ 10^{-2}$ N

400

5 300

5 200

5 100

y'

Maximum de la dérivée

$1/y'$

Minimum de l'inverse de la dérivée

$\text{Ag}^+ 10^{-4}$

1

Fig. (34)

$y'' 10^{-10}$

Courbe Théorique

Dérivée seconde

Dosage $\text{Cl}^- 10^{-4} \text{ N}$ par $\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ N}$

exemple de courbe y''
calculée avec des in-
créments Ag^+ plus élevés

$\text{Ag}^+ 10^{-2}$

Fig. (33)

Donc, l'examen simplement visuel de la courbe de précipitation ou de sa dérivée, ne sont que des méthodes approximatives.

TUBBS (218) a proposé de localiser le potentiel équivalent sur la courbe de précipitation, en utilisant une abaque faite sur un carré de feuille plastique, en prenant un des angles du carré comme centre d'arcs concentriques. En superposant un de ces arcs aux courbures de la courbe de précipitation, en zone excès X^- et zone excès Ag^+ , et après avoir, dans chaque cas, porté la position du centre de ces arcs, on réunit les deux points ainsi déterminés par un segment de droite que coupe la courbe de précipitation au potentiel équivalent. Il faut évidemment que les courbes soient très symétriques. Fig. (31 bis).

b) Méthode par extrapolation.

Dès que le dosage demande une certaine précision, on étudiera l'ensemble de la courbe de la dérivée aux environs immédiats du point équivalent, par une méthode d'extrapolation graphique linéaire, basée sur les points de la courbe de la dérivée qui peuvent être alignés de part et d'autre du point équivalent ; on obtient ainsi une courbe en V renversé, dont la pointe, reportée sur l'abscisse du graphique, localise le point équivalent. Fig. (34).

En fait, en examinant la courbe théorique de la dérivée, on peut affirmer qu'aucune portion de cette courbe n'est réellement linéaire ; par contre, cette courbe comporte deux points d'inflexion, voisins du point équivalent et situés de part et d'autre du maximum de la dérivée, et qui sont symétriques, par rapport à la droite qui relie le maximum de la dérivée à la position du point équivalent sur l'abscisse du graphique. L'existence de ces deux points d'inflexion qui est évidente à la lecture du graphique, est prouvée mathématiquement en traçant la courbe de la dérivée seconde, figure (33) ; cette courbe présente, un maximum et un minimum de part et d'autre de la valeur $1,000 \cdot 10^{-4} Ag^+$, y'' s'annulant en ce point.

La dérivée seconde a été proposée également comme technique de détermination du point équivalent, par HOSTETTER et ROBERTS (44) ; on peut également consulter LINGANE (45). Mais l'examen de la fig. (33), montre que peu de points du dosage .. sont utilisables dans cette interpolation qui doit permettre de déterminer le point équivalent.

Des dispositifs électroniques utilisent également la dérivée seconde. DEVAY et TRIZNYAI (268) utilisent les propriétés de la dérivée seconde dans un montage potentiométrique convenable, qui met en évidence l'annulation rapide de cette dérivée seconde au point équivalent.

HALFTER, KUTTLER et KOHLER (300), s'adressent également, comme méthode de dosage, à la dérivée seconde, dans un appareil de titrage automatique, pour déterminer le point équivalent ; dans cette méthode, il est fait addition de volumes identiques de réactif précipitant.

$\frac{1}{y'} \cdot 10^{-8}$

Courbe Théorique

Inverse de la dérivée

Dosage $\text{Cl}^- 10^{-4}\text{N}$ par $\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{N}$

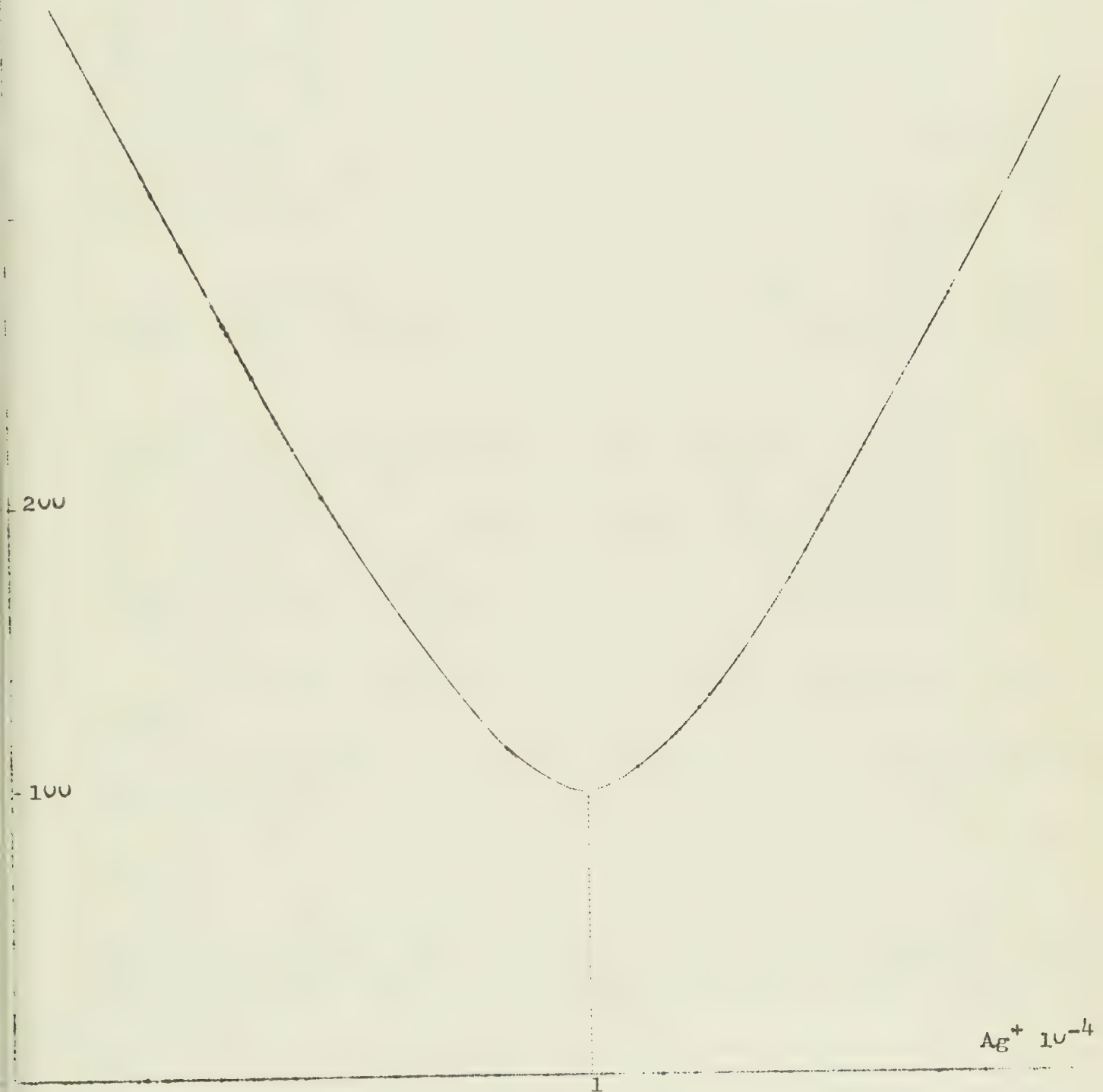


Fig. (35)

On utilise de préférence à la dérivée seconde, les points d'inflexion de la courbe de la dérivée ; on suppose que les points de la courbe les plus proches de ces points d'inflexion sont alignés, ce qui permet de tracer les deux tangentes à la courbe de la dérivée, en ces points. Du fait de la symétrie de la courbe, ces deux tangentes se rencontrent en un point dont la projection sur l'axe des Ag^+ , est bien la même que celle du maximum de la dérivée. Fig. (34)

Comme en pratique, on doit tenir compte de l'erreur commise sur chaque point de la courbe de la dérivée, ainsi qu'il l'est fait dans la fig. (34), on suppose ici que les potentiels sont mesurés à 0,1 mv près, les erreurs sur les volumes mesurés étant supposées négligeables devant l'erreur commise sur les potentiels ; on peut alors tracer deux tangentes limites en chacun des deux points d'inflexion ; ces quatre tangentes, en se croisant au dessus du point qui représente le point équivalent sur l'axe des Ag^+ , déterminent un parallépipède qui, projeté sur l'axe des Ag^+ détermine les limites de la valeur probable du point équivalent ; ainsi, dans le cas de la fig. (34) qui est celui d'une solution Cl^- à la concentration 10^{-4} , le point équivalent est déterminé graphiquement à $\pm 1\%$ près.

Si cette courbe avait été obtenue ^{pour un même volume} avec une solution M/1.000 le point équivalent aurait été déterminé à 1/1.000 près, et une solution M/100 à 1/10.000 près, compte tenu de l'erreur volumétrique sur les incréments successifs de l'ion titrant à titrer.

Finalement, cette méthode d'extrapolation, basée sur les points d'inflexion, donne des résultats nettement supérieurs à ceux d'une simple localisation dans un tableau, de la valeur maxima de la dérivée ; l'exactitude sera aussi plus grande, car l'étude graphique permet de rechercher s'il y a symétrie au point équivalent, ce qui, dans le cas contraire, révélerait un dosage trop rapide, le précipité n'ayant pas pu évoluer suffisamment ; de plus, par le tracé des tangentes limites au point d'inflexion, elle permet, dans chaque dosage, de donner l'erreur expérimentale sur le point équivalent.

4°) Point équivalent localisé au minimum de l'inverse de la dérivée.

L'inverse de la dérivée peut être étudiée comme la dérivée, soit par localisation directe, soit par extrapolation. La courbe $1/y'$ est donnée avec la fig. (35).

a) Localisation directe du minimum de l'inverse de la dérivée.

Le minimum de l'inverse de la dérivée, déterminé par simple examen des chiffres calculés, à partir des potentiels expérimentaux, donne lieu aux mêmes critiques que celles faites dans les mêmes conditions, pour le maximum de la dérivée, car les points voi-

sins du point équivalent, peuvent donner expérimentalement, pour $1/y'$, des valeurs qui ne diffèrent pas de manière significative.

b) Localisation par extrapolation graphique.

Le minimum de l'inverse de la dérivée, est généralement déterminé par extrapolation graphique, selon une méthode comparable à celle utilisée pour le maximum de la dérivée : méthode de CUNNAR GRAN (43).

On trace d'abord la courbe $\frac{1}{y'} = f(Ag^+)$, en portant sur un graphique, en abscisse les quantités d'ions Ag^+ ajoutés, et en ordonnée $1/y'$, c'est-à-dire Ag^+/E . La courbe ainsi obtenue a la forme d'un V, dont la pointe est arrondie, mais dont chacune des branches est pratiquement une droite, pour les points éloignés du point équivalent ; il n'y a pas de points d'inflexion. Fig. (35).

La courbe étant symétrique, pourvu que la dilution soit faible (se reporter aux exemples de courbes théoriques donnés plus loin), on peut tracer deux tangentes à la courbe, une de chaque côté du point équivalent, fig. (34) ; étant donné la symétrie de la courbe, les deux tangentes vont se couper en un point, généralement non situé sur l'abscisse, et dont la projection sur l'axe des Ag^+ , tombe, théoriquement, sur le point équivalent, fig. (34).

Comme dans le cas du maximum de la dérivée, on peut porter sur le graphique, les valeurs limites de chacun des points, les potentiels étant supposés mesurés à 0,1 mv près ; dans ces conditions, on peut tracer deux tangentes pour chacune des branches de la courbe de l'inverse de la dérivée ; ces quatre droites se croisent, en déterminant une surface parallélépipédique ; en projetant cette surface sur l'axe des Ag^+ , on détermine le point équivalent dans une zone dont la longueur donne les limites de détermination. Ainsi, dans le cas du dosage théorique précédent, $Cl^- = 10^{-4}$, le point équivalent est déterminé par cette méthode à $\pm 1\%$ près. (L'erreur volumétrique est supposée, dans le cas étudié, négligeable devant l'erreur sur les mesures potentiométriques ; on peut en tenir compte sur le graphique, comme pour les mesures potentiométriques).

Bien qu'il semble que cette méthode ne soit qu'une forme différente de la méthode d'extrapolation du maximum de la dérivée, (nous voyons en particulier que la précision est théoriquement la même) il apparaît, à un examen plus approfondi, que ces deux méthodes sont complémentaires, et même que la méthode de l'inverse de la dérivée présente plus d'intérêt ; en effet :

1) L'extrapolation dans le cas de l'inverse de la dérivée, est basée sur des points de la courbe de précipitation, qui généralement ne sont pas utilisés dans la détermination du maximum extrapolé de la dérivée ; on se reportera à la fig. (34). Par conséquent, les deux méthodes sont pratiquement différentes l'une de l'autre ; il se peut que les potentiels soient moins stables

dans la zone du point équivalent : dans ce cas, la technique qui utilise l'inverse de la dérivée, est celle qui donne les meilleurs résultats ; inversement, si c'est loin du point équivalent que la courbe est perturbée, la technique de la dérivée sera la meilleure de ces deux méthodes.

2) La technique de l'inverse de la dérivée, permet de localiser, à l'avance, avec une bonne approximation, la zone probable du point équivalent ; en effet, utilisée dès les premiers points qui suivent le début de la précipitation, la localisation approximative du point équivalent étant faite, on déterminera la valeur optima à donner aux incréments ultérieurs de réactif précipitant ; le point équivalent ne risque plus ainsi d'être dépassé trop vite, par l'utilisation d'incrémentes d'ions titrants trop importants, et un maximum de précision peut être attendu d'un seul dosage.

3) La méthode de l'inverse de la dérivée, est ainsi plus rapide puisque les points situés loin du point équivalent sont utilisables, et que le nombre d'incrémentes de réactif alors utilisable est plus important que pour un dosage du maximum de la dérivée ; de plus, on pourra éviter, pour des dosages moins précis, l'utilisation de solutions titrantes plus diluées, qui sont souvent nécessaires au voisinage du point équivalent, lorsque l'on dose par extrapolation au maximum de la dérivée : méthode où il faut limiter au maximum les sauts de potentiels d'un point de la courbe au point suivant, pour avoir une bonne précision ; le gain de temps est ainsi évident.

4) Le principal avantage de la technique de l'inverse de la dérivée, est d'accroître encore l'intérêt de la technique potentiométrique, en lui permettant non seulement de déterminer la nature de l'halogénure en titrage, sa concentration initiale, mais en autorisant l'analyse précise de l'ensemble de la courbe de titrage ; ainsi, une erreur sur la valeur d'un des incréments de la solution titrante ajoutée, le titre inexact d'une des solutions titrantes, si l'on change la solution à l'approche du point équivalent, se traduiront sur la courbe de l'inverse de la dérivée, par une discontinuité très nette sur une des branches en V de l'inverse de la dérivée ; lorsque l'on voudra tracer les tangentes aux branches de la courbe de $1/y'$, cette discontinuité deviendra évidente.

De même, un brassage insuffisant, un potentiel mesuré trop rapidement, le séjour accidentel (et provisoire) d'une partie de l'incrément ajouté sur la paroi du vase de titrage, se traduiront par un point annonçant une erreur par défaut dans la quantité d'incrément ajouté, suivie par un point indiquant au contraire un excès d'incrément suivant, mais sans que l'alignement de l'ensemble des points de la branche de courbe considérée ne soit perturbé.

5) Cette technique pouvant utiliser la plupart des points de la courbe de titrage, permet à la rigueur, d'effectuer des dosages sans connaître les points de la zone du point équivalent ; la technique par extrapolation de l'inverse de la dérivée présente donc

un grand intérêt dans les microdosages, où il est nécessaire de diminuer au maximum le nombre des incréments de réactif titrant à ajouter ; également, dans les dosages sur les solutions très diluées où le nombre des incréments possible est limité, ou encore lorsque l'on tient à éviter les erreurs par dilutions successives, par emploi de solution titrante très diluée, près du point équivalent, ces solutions étant de plus d'une conservation probablement très limitée.

Si l'on suppose, une fois la précipitation commencée que trois points avant le point équivalent et trois points après le point équivalent sont suffisants pour utiliser avec précision la technique de l'inverse de la dérivée, et qu'une variation de potentiel de 59 mv est nécessaire entre le début de la précipitation et le point équivalent, et de 59 mv après ce point équivalent, on peut déterminer les quantités minima d'ions Cl^- , Br^- et I^- , par centimètre cube, qui peuvent être dosées selon cette méthode :

A 25°C, les potentiels équivalents pour les trois halogénures envisagés, sont les suivants :

$$E = +266 \text{ mv}$$

$$E = +211 \text{ mv}$$

$$E = -89 \text{ mv}$$

A partir de la formule :

$$E = E^\circ + 0,059 \log (Ag^+)$$

et des produits de solubilité qui sont pour :

$$\text{ClAg} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{BrAg} = 1 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{IAg} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

on calcule que pour disposer de 59 mv sur la courbe de titration avant le point équivalent, les concentrations minima pour les différents halogénures sont les suivantes : pour :

$$\text{Cl}^- = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme/litre ou } 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ /ml}$$

$$\text{Br}^- = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ion-gramme/litre ou } 1 \cdot 10^{-3} \text{ /ml}$$

$$\text{I}^- = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ ion-gramme/litre ou } 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ /ml}$$

ou en exprimant en μg

$$\text{Cl}^- = 5 \mu\text{g/ml}$$

$$\text{Br}^- = 0,3 \mu\text{g/ml}$$

$$\text{I}^- = 1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/ml}$$

Schématiquement, on peut dire que l'ordre de grandeur

des concentrations limites, dosables par la technique de l'inverse de la dérivée extrapolée, sont :

Cl ⁻		5 µg/ml
Br ⁻		1 µg/ml
I ⁻		1/100 µg/ml

Les calculs précédents permettent d'évaluer la sensibilité de la méthode de l'inverse de la dérivée.

En effet, en évaluant la sensibilité de cette technique au centième des plus petites quantités titrables du tableau précédent, on pourra dire que la méthode de l'inverse de la dérivée déterminée par extrapolation est sensible au 1/100 µg pour les chlorures, 1/1.000 µg pour les bromures et 1/10.000 µg pour les iodures ; ces quantités étant contenues dans 1 cm³ et dans un litre, respectivement les mêmes chiffres que ci-dessus mais exprimés en milligrammes.

B) METHODE DE DOSAGE SUR PENTE POTENTIOMETRIQUE OU D.S.P.

Cette méthode de dosage est basée à la fois sur la détermination du point équivalent et sur l'utilisation des produits de solubilité.

1°) Intérêt.

Les électrodes d'argent ne permettent pas actuellement de déterminer des concentrations Ag⁺ inférieures à 10⁻⁷, ou de doser des X⁻ à des concentrations initiales inférieures à 10⁻⁷, l'halogénure d'argent considéré étant supposé précipité à cette dilution. (IAG)

Cependant, en présence de concentrations initiales élevées d'ions I⁻ par exemple, les électrodes donnent des potentiels inférieurs de plusieurs centaines de millivolts au potentiel limite minima obtenu en solution Ag⁺ de grandes dilutions ; en ajoutant progressivement l'ion Ag⁺, toute la courbe potentiométrique du dosage est parcourue avec une grande précision, en excellent accord avec la courbe théorique correspondante, calculée en fonction des données initiales du titrage. Or cette courbe franchit normalement la zone du point équivalent, qui, par exemple dans le cas de IAg, aux températures habituelles et dans H₂O, correspond à des concentrations de I⁻ et Ag⁺ de l'ordre de $\sqrt{10^{-16}}$ soit 10⁻⁸.

Cette observation justifie la conception d'une nouvelle technique de dosage, déterminant à l'approche du point équivalent, directement sur courbe potentiométrique ou par calcul mathématique, l'influence de l'addition d'une quantité minime d'ions X⁻ (ou Ag⁺), à doser. Comme c'est au point équivalent que la pente de la courbe de titrage X⁻ par Ag⁺ (ou inversement) est la plus grande, je propose de donner à cette technique le nom de dosage sur pente.

potentiométrique, représenté par le sigle D.S.P.

Il est évident que le dosage de la prise d'essai de l'halogénure X, doit être réalisé sur une courbe expérimentale obtenue sur une prise d'essai de ce même halogénure.

On peut calculer les quantités minima d'ions I^- , Br^- ou Cl^- dosables par cette méthode ; en utilisant les formules de calcul théorique, établies ci-après, et en supposant un abaissement de -5 mv par addition d'une prise d'essai de x ion-gramme de l'halogénure X^- , au point équivalent, la solution expérimentale ayant alors un volume de 1 cm³.

a) Dosage de I^- .

On suppose que $P_{IAg} = 1,56 \cdot 10^{-16}$, que $RT/nF = 59$, et que $E_0 = 555$ mv.

Au point équivalent, $E_{eq} = +83,7$ mv

Au point x, $E_x = +83,7$ mv, et $|Ag^+| = 1,0277 \cdot 10^{-8}$.

On calcule que $x = 2,4 \cdot 10^{-12}$ ion-gramme I^-
 $= 3,05 \cdot 10^{-4}$ μ . I.

b) Dosage de Br^- .

On suppose $P_{BrAg} = 1 \cdot 10^{-12}$; d'où $E_{eq} = +201$ mv.

Au point x, $E_x = +196$ mv, et $|Ag^+| = 8,2273 \cdot 10^{-7}$; d'où

$x = 3,9 \cdot 10^{-10}$ ion-gramme Br^-
 $= 3,2 \cdot 10^{-2}$ μ .

c) Dosage de Cl^- .

$P_{ClAg} = 1,56 \cdot 10^{-10}$

$E_{eq} = +265,7$ mv, si

$E_x = +260,7$ mv,

$|Ag^+| = 1,0261 \cdot 10^{-5}$; et

$x = 4,9 \cdot 10^{-9}$ ion-gramme Cl^-
 $= 1,8 \cdot 10^{-1}$ μ . Cl^- .

Note :

Il est évident que si le volume expérimental est de 0,1 cm³, toutes ces quantités x calculées sont 10 fois plus petites.

2°) Réalisation d'un dosage D.S.P.

La mise en oeuvre d'un dosage D.S.P., suppose la connaissance du produit de solubilité, car la courbe de titration est en forme de S, du fait de la relation $X^- \cdot Ag^+ = P_{XAg}$; cette méthode demande également la connaissance des concentrations réelles en ions Ag^+ de la solution, par l'équation $E = E_0 + RT/nF \cdot \log |Ag^+|$, donc de connaître le décalage E mv du potentiel d'électrode sous l'influence de la somme des effets des potentiels de jonction. *de la force ionique*

Le dosage s'effectue en trois temps :

a) réalisation d'un précipité XAg de l'halogénure considéré, précipitation menée jusqu'au point équivalent.

b) détermination du produit de solubilité et du décalage ΔE des potentiels, à partir de cette courbe test de précipitation.

c) addition de x , prise d'essai X^- (ou Ag^+) à doser, et mesure du nouveau potentiel. Calcul de x .

a) Formation d'un précipité XAg .

La précipité sera réalisé avec le même halogène que celui à doser ; il devra être très fin ou même colloïdal, pour qu'il puisse se mettre rapidement en équilibre avec toute variation de concentration X^- ou Ag^+ de la solution mère ; il devra être peu abondant pour éviter les phénomènes d'adsorption, et formé dans un milieu de force ionique aussi faible que possible pour que les coefficients d'activité soient faibles ; enfin, le précipité devra donner des potentiels stables.

En se reportant à la partie expérimentale, on verra que de bonnes conditions de précipitation sont réalisées en milieu SO_4H_2 dilué ; cet additif permet à la courbe expérimentale d'être totalement superposée à la courbe théorique correspondante, ce dont on peut s'assurer en construisant la courbe de précipitation théorique de ce premier précipité. On menera cette précipitation jusqu'au point équivalent.

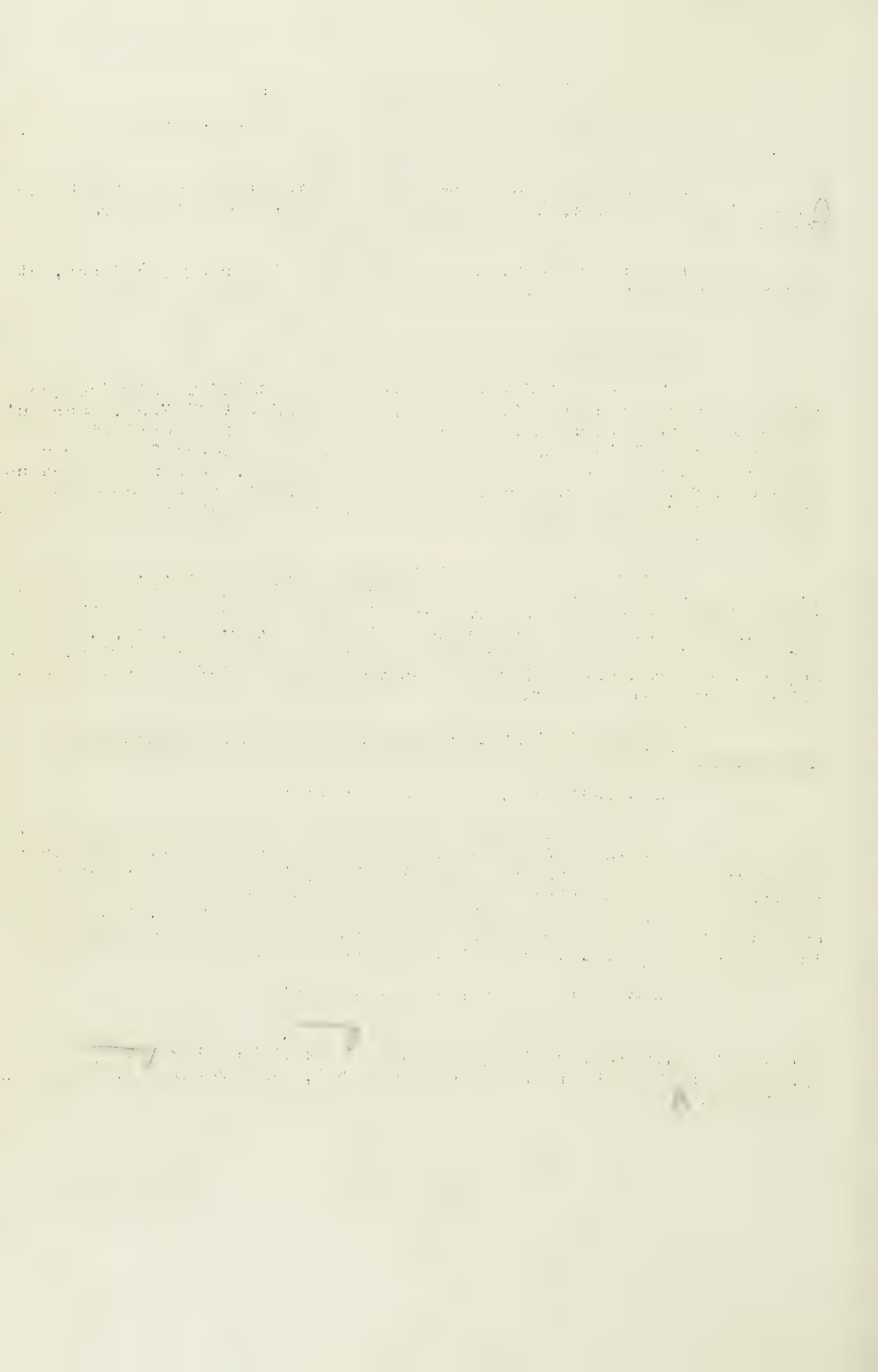
b) Calcul du produit de solubilité et du décalage des potentiels d'électrode.

- Calcul du produit de solubilité.

Connaissant les potentiels au point équivalent, et en un point voisin distant de quelques dizaines de millivolts, on calcule la valeur du produit de solubilité, P_{XAg} , en appliquant la formule 2. b. du chapitre potentiométrie, au calcul des produits de solubilité ; en faisant plusieurs mesures à la suite, (ou mieux en cours de dosages en série), on détermine avec plus de précision la valeur de P_{XAg} , (ou ses valeurs successives).

- Calcul du décalage des potentiels.

Connaissant P_{XAg} , donc $\sqrt{P_{XAg}}$, on peut calculer le potentiel équivalent théorique de $E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \sqrt{P_{XAg}}$. En comparant E_{eq} théorique et expérimental, on détermine par simple différence ΔE liv.



c) Réalisation des titrages et calcul de la prise d'essai.

- après addition au point équivalent de la prise d'essai x de X^- , (ou de Ag^+), on détermine le nouveau potentiel d'électrode E_1 .

- calcul.

1) formule.

L'équation nécessaire au calcul de x , a été établie en partant de l'équation (1) des produits de solubilité et de l'équation (2) reliant x la prise d'essai, aux variations des concentrations de Ag^+ et X^- , soit C_A et C_X .

(1) comme $|C_A| \cdot |C_X| = P_{XAg}$

ou

$$\left[\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A \right] \left[\sqrt{P_{XAg}} + \Delta C_X \right] = P_{XAg}$$

relativement au point équivalent.

(2) D'autre part $x = V \Delta C_A + V \Delta C_X$, *où V est le volume de la solution*
ou

$$\Delta C_X = \frac{x - V \Delta C_A}{V} \quad (3)$$

d'où (3) dans (1)

$$\left[\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A \right] \left[\sqrt{P_{XAg}} + \left(\frac{x - V \Delta C_A}{V} \right) \right] = P_{XAg}$$

ou

$$\left[\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A \right] \left[\frac{V \sqrt{P_{XAg}} + x - V \Delta C_A}{V} \right] = P_{XAg}$$

ou

$$\left[\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A \right] \left[V \cdot \sqrt{P_{XAg}} + x - V \Delta C_A \right] = P_{XAg} \cdot V$$

ou

$$V \cdot \sqrt{P_{XAg}} + x - V \Delta C_A = P_{XAg} \cdot V$$

Handwritten text at the top of the page, likely a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text at the bottom of the page, likely a footer or concluding remarks.

ou

$$x = V \cdot \Delta C_A - V \sqrt{P_{XAg}} + \frac{V \cdot P_{XAg}}{\sqrt{P_{XAg} - \Delta C_A}}$$

ou

$$x = V \left[(\Delta C_A - \sqrt{P_{XAg}}) + \frac{P_{XAg}}{\sqrt{P_{XAg} - \Delta C_A}} \right]$$

ou

$$x = V \left[\frac{P_{XAg}}{(\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A)} - (\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A) \right]$$

mais

$$\sqrt{P_{XAg}} - \Delta C_A = C_A$$

ou

$$x = V \left(\frac{P_{XAg}}{C_A} - C_A \right) \quad (4)$$

Note : On peut calculer inversement P_{XAg} par addition d'une quantité connue de l'incrément X^- ou Ag^+ , permettant d'atteindre le point équivalent.

$$xC_A = V \cdot P_{XAg} - V C_A$$

d'où

$$V \cdot P_{XAg} = xC_A - V C_A = C_A (x - V)$$

d'où

$$P_{XAg} = C_A \frac{(x - V)}{V}$$

2) Calcul.

La valeur de C_A est calculée de :

$$E_1 = E_0 + RT/nF \cdot \log C_A$$

puis portée dans l'équation (4) qui donne x.

... .. Δ

... .. Δ

... .. Δ

... .. Δ

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Note : Cette méthode permet des dosages successifs en série ; comme le volume variera à chaque addition d'incrément, on donnera chaque fois à V, sa nouvelle valeur moyenne, V, V+ΔV₁, V+ΔV₂... Le potentiel équivalent ne dépend pas de cette variation de volume.

d) Application à un dosage théorique.

En reprenant les différents points précédents, le dosage s'effectue selon le processus suivant :

- calcul du produit de solubilité.

Les conditions de formation du précipité sont celles de l'un des dosages théoriques, décrits précédemment, lors de l'étude de l'influence de la variation du volume au cours du dosage sur la forme des courbes de titrage ; la prise d'essai Cl⁻ est supposée égale à 1.10⁻⁶, dans 10 cm³ d'eau, et le réactif titrant NO₃Ag 10⁻²N.

Potentiel au point équivalent = +265,7 mv

Potentiel au point 0,9.10⁻⁶ = +255,7 mv.

En appliquant la formule :

$$P_{XAg} = \left[\frac{\frac{a}{v} \cdot \exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nF}}{(\exp_{10} \frac{\Delta E}{RT/nF})^2 - 1} \right]^2$$

on calcule

$$P_{ClAg} = 1,545 \cdot 10^{-10}$$

(se reporter au chapitre potentiométrie, paragraphe 2. b.)

- calcul du décalage des potentiels d'électrode.

Au point équivalent :

$$[Ag^+] = \sqrt{10^{-10} \cdot 1,545} = 10^{-5} \sqrt{1,545}$$

d'où

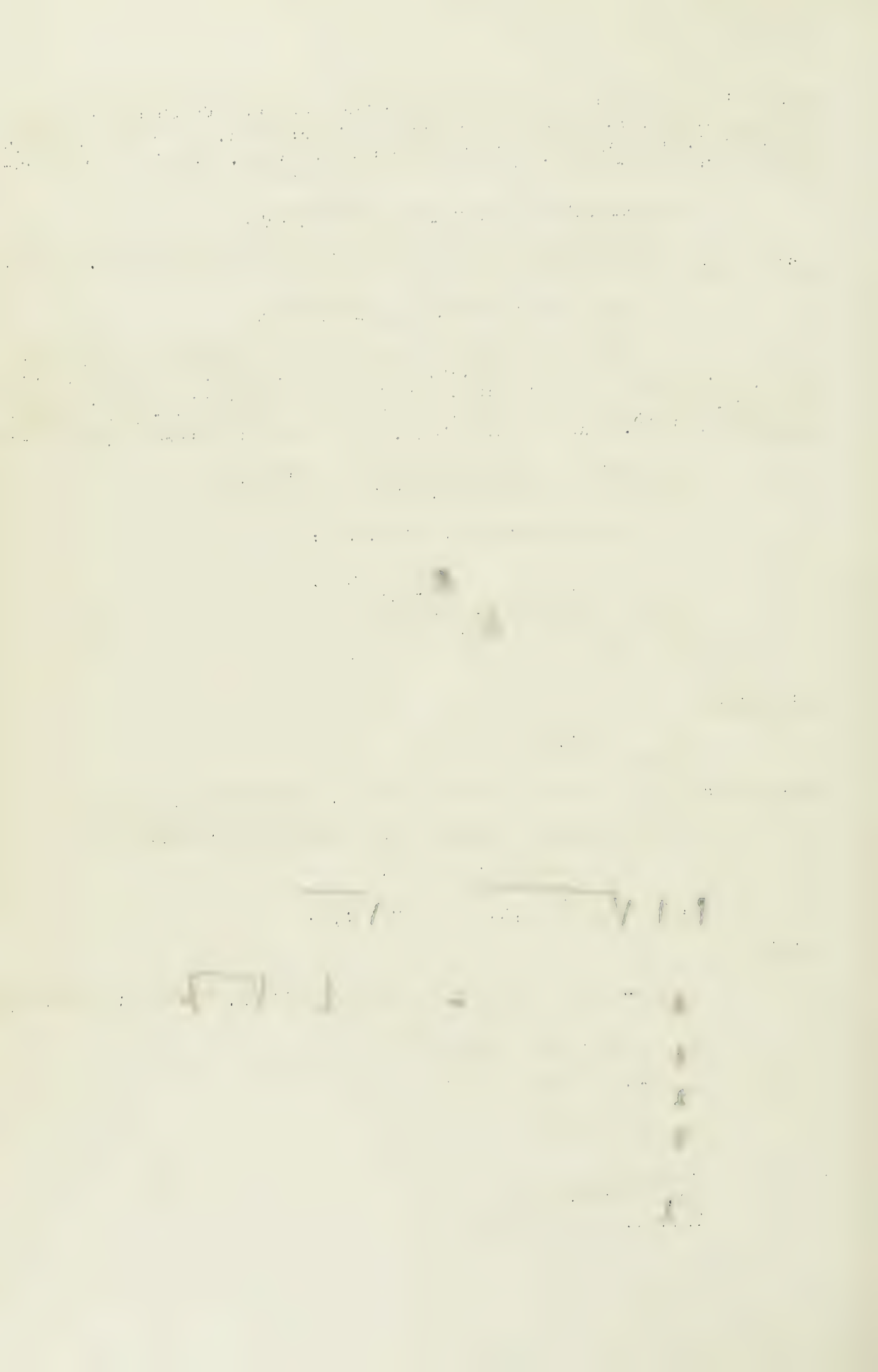
$$E_2 = E_0 + RT/nF \log Ag^+ + 555 + 59 \cdot \log [10^{-5} \sqrt{1,545}] + 555 \cdot 59 \cdot 5 + 59 \log 1,24$$

$$E_2 = +555 - 295 + 59 \cdot 0,09447$$

$$E_2 = +555 - 295 + 5,57$$

$$E_2 = 260 + 5,57$$

$$E_2 = +265,57 \text{ mv}$$



au lieu de +265,7 mv, valeur exacte, soit un décalage $E = -0,13$ mv, à appliquer pour obtenir les potentiels vrais (dans le cas présent, ce décalage provient de ce que ΔE mv pris pour calculer P était petit).

Le calcul qui suit est fait avec $P_{XAg} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

- Dosage théorique.

Après addition de x de l'halogénure X^- , au point équivalent, le potentiel mesuré est +239,7 mv.

1) Calcul de $[Ag^+]$ en ce point.

$$E_1 = E_0 + RT/nF \cdot \log C_A$$

d'où

$$[Ag^+] = 4,515 \cdot 10^{-6}$$

2) Application de la formule $x = V \cdot \left[\frac{P_{XAg}}{C_A} - C_A \right]$

$$\begin{aligned} \text{Volume} = V &= 10^{-2} \text{ litre} \\ P_{XAg} &= 1,56 \cdot 10^{-10} \\ C_A^{XAg} &= 4,515 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

d'où

$$x = 10^{-2} \left[\frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{4,515 \cdot 10^{-6}} - 4,515 \cdot 10^{-6} \right]$$

$$x = 10^{-2} (0,345514 \cdot 10^{-4} - 4,515 \cdot 10^{-6})$$

$$x = 10^{-2} (0,30035 \cdot 10^{-4}) = 0,300 \cdot 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-7}$$

D'après la courbe théorique, $x = 3 \cdot 10^{-7} Cl^-$; la concordance est donc très bonne.

Note : Cas général.

En pratique, il n'est pas nécessaire de partir du point équivalent. Si par exemple, le potentiel initial (toujours dans le cas du dosage théorique ci-dessus) est +255,7 mv, et le potentiel après addition de x de l'halogénure X^- , +239,7 mv, on déterminerait par différence la valeur x comme étant égal à $3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7}$.

De même, si par addition de Ag^+ , on dépasse le point équivalent, il faudra calculer par additivité, la valeur de la prise d'essai x .

Observation : Il est évident que cette méthode est généralisable à d'autres dosages que les dosages argentopotentiométriques.

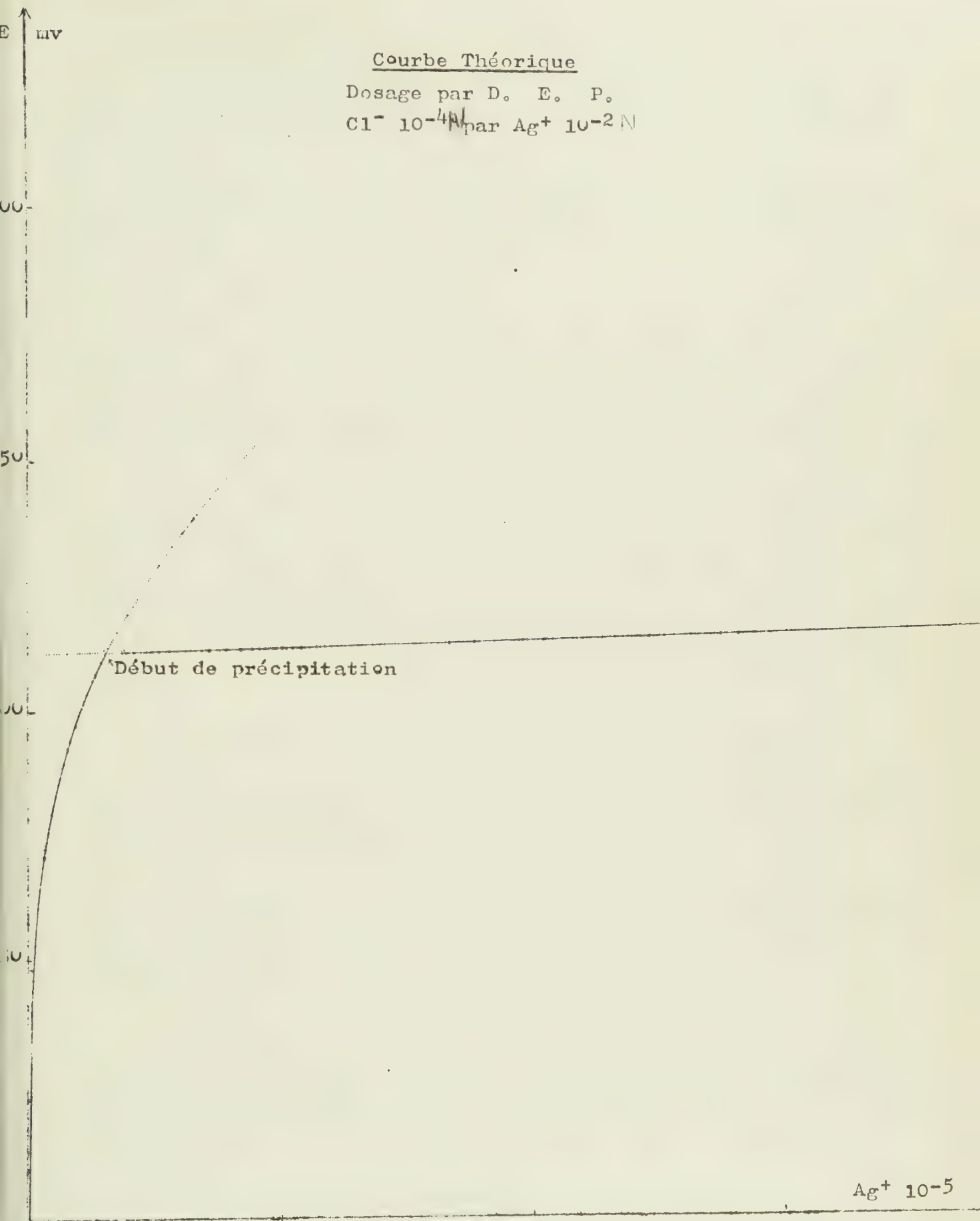


Fig. (36)

C) METHODES UTILISANT LE PRODUIT DE SOLUBILITE.

L'étude des courbes théoriques de précipitation, montre que le point de début de précipitation est aussi caractéristique que le point équivalent. Les dosages seront représentés par le sigle D.E.P.

En effet, sur chaque courbe de précipitation, le produit de solubilité est vérifié en un point dont le potentiel est d'autant plus bas que la concentration initiale de l'halogénure est plus élevée, puisque :

$$[X^-] \cdot [Ag^+] = P_{XAg}$$

non seulement le produit de solubilité est vérifié en ce point très précis de la courbe de précipitation, mais la forme anguleuse de la courbe permet de localiser le début de précipitation, de façon très nette; à un accroissement très rapide des potentiels avant ce point, succède brusquement un palier de stabilisation, plus ou moins long, selon la concentration initiale de l'ion en titration. Fig.(36).

Cette cassure dans la courbe de dosage au début de précipitation, est prouvée par la théorie et par l'expérience ; en effet, expérimentalement, avant le point de précipitation, les potentiels s'élèvent très rapidement, et l'étude théorique montre bien que le potentiel s'élève alors, comme si l'ion titrant était ajouté au solvant seul. Par contre, à partir du début de précipitation, l'ion titrant est en grande partie précipité au fur et à mesure de son addition, et le produit de solubilité restant vérifié, la concentration de l'ion titrant dans la solution en titrage s'en trouve stabilisée, les potentiels ne peuvent plus s'élever que lentement. Fig. (36).

1°) Principe du dosage au début de précipitation.

En utilisant des solutions titrantes suffisamment diluées, on pourra tracer la courbe de précipitation dans cette zone, avec une grande précision, puis par extrapolation, on localisera le point de début de précipitation.

Dans un dosage réalisé dans des conditions théoriques, on peut déterminer, par mesure potentiométrique, la concentration en ions Ag^+ , de la solution surnageante, au point de début de précipitation. Connaissant la valeur du produit de solubilité de l'halogénure d'argent formé, et d'après l'expression :

$$[Ag^+] \cdot [X^-] = P_{XAg}$$

il est facile d'en tirer la valeur de $[X^-]$ au point de début de précipitation, qui est identique pratiquement à la quantité initiale de cette halogénure, la concentration des molécules dissoutes $[XAg]$ étant très faible.

Dans les dosages expérimentaux, et pour tenir compte de l'ensemble des facteurs qui modifient le potentiel d'électrode : (potentiel de jonction, force ionique...), on calculera, non pas à partir des valeurs théoriques établies à l'aide du potentiel standard E° , et du produit de solubilité, mais sur des valeurs obtenues par expérimentation, dans les mêmes conditions de température, force ionique, potentiel de jonction, que les dosages à effectuer.

2°) Réalisation du dosage.

La méthode de dosage par la détermination du début de précipitation, représentée par le sigle D.E.P., s'effectue donc en trois temps.

a) Premier temps.

Dans un premier dosage, sur une solution contenant des concentrations croissantes en Ag^+ , mais sans halogénure, on déterminera E° , à partir de la valeur connue pour la concentration en ions argent de la solution, à l'aide de l'équation :

$$E = E^\circ + RT/nF \log [Ag^+]$$

Plus simplement, par une méthode graphique, on comparera la courbe expérimentale ($X^- = 0$) à la courbe du dosage de la solution inconnue, afin d'en déduire directement la concentration en ions $[Ag^+]$, au point de début de précipitation.

b) Deuxième temps.

Dans un deuxième dosage, on déterminera le produit de solubilité, par la méthode des produits de solubilité, avec une concentration en X^- connue ; on pourrait, de manière plus classique, utiliser le potentiel au point équivalent, car, en ce point, $[Ag^+] = \sqrt{P_{XAg}}$; mais les conditions même des titrages à effectuer, ne seraient pas reproduites puisqu'il y aurait présence d'un précipité plus ou moins abondant, selon la concentration initiale de l'halogénure. Le produit de solubilité doit être déterminé dans les conditions même des dosages, car les dosages expérimentaux qui ont été effectués sur le chlorure d'argent ont montré que la valeur du produit de solubilité expérimental était généralement différente des valeurs données dans la littérature.

c) Troisième temps.

On réalise un dosage dans des conditions identiques sur une concentration X^- inconnue.

3°) Exemple de dosage théorique.

Les calculs suivant ont été effectués sur la courbe de précipitation théorique :

$$[Cl^-] = 1.10^{-4}$$

En utilisant la graphique de la fig. (36), le potentiel du point de début de précipitation, obtenu par extrapolation est de +212,5 mv.

Etant donné que :

$$E^0 = +555 \text{ mv}$$

et que par hypothèse

$$P_{ClAg} = 1,56.10^{-10}$$

$$\log [Ag^+] = \frac{0,2125 - 0,555}{0,059} = -5,8050 = \bar{6},1950$$

d'où

$$[Ag^+] = 1,56675.10^{-6}$$

et comme

$$[Cl^-] \cdot [Ag^+] = P_{ClAg} = 1,56.10^{-6}$$

on a

$$[Cl^-] = \frac{1,56}{1,567} \cdot \frac{10^{-10}}{10^{-6}} = 0,996.10^{-4}$$

Le dosage est donc ~~très~~ précis, l'erreur étant de -0,4 %. Si l'on suppose que le produit de solubilité a été mesuré avec la même précision, le dosage est théoriquement possible avec une erreur inférieure à 1 % ; il n'a pas été tenu compte dans ce calcul des erreurs sur les incréments de Ag^+ .

4°) Exemples expérimentaux.

On se reportera au chapitre expérimental, au dosage des chlorures.

Note : On pourrait simplifier la méthode en se contentant d'extrapoler la partie de la courbe obtenue après le début de précipitation jusqu'à son point de rencontre avec l'axe des potentiels ; l'application au cas théorique ci-dessus, conduit à une erreur de -3,5 %, et par conséquent, ce procédé n'est pas conseillé.

5°) Avantages de la méthode.

Cette méthode possède des avantages qui la rendent primordiale dans certaines conditions de précipitation qui s'opposent à la réalisation des techniques classiques.

AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION

PUBLISHED WEEKLY

CHICAGO, ILL.

VOLUME 12, NUMBER 1, JANUARY 1917

CONTENTS

ORIGINAL ARTICLES

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

BY DR. J. H. HARRIS

THE PROBLEM OF THE FUTURE

BY DR. J. H. HARRIS

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

BY DR. J. H. HARRIS

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

BY DR. J. H. HARRIS

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

a) Ce dosage s'effectue pratiquement sans précipité, et par conséquent, sans adsorption des ions titrants : d'où avantage pour des solutions de concentration élevée en halogénures, ou manifestant des irrégularités importantes dans la zone du point équivalent, comme le dosage des iodures à concentration élevée et en solution pure.

b) Il n'est pas nécessaire d'avoir une concentration suffisante en halogénure, pour que la zone du point équivalent puisse être tracée avec de nombreux points de dosage, afin d'avoir une précision suffisante, dans les techniques utilisant le maximum de la dérivée, ou le minimum de l'inverse de la dérivée ; à la limite on peut imaginer des dosages dont les courbes de titrage ne présenteraient plus de point équivalent, la concentration initiale en halogénure étant :

$$|X^-| < \sqrt{P_{XAg}}$$

De cela on déduit que cette technique doit être sensible même dans le cas de dosages sur solutions très diluées.

c) Cette méthode est applicable, contrairement aux méthodes classiques, dans le cas du dosage de deux halogénures, lorsque la concentration de X^- le plus soluble, est suffisante pour que sa précipitation commence avant que le point équivalent du premier soit dépassé, même si sa précipitation commence peu après ce point équivalent.

De plus, cette technique semble intéressante même si les dosages classiques sont possibles, car le dosage du premier halogénure sera effectué alors que le deuxième halogénure est encore loin de sa précipitation, ce qui diminue le phénomène de coprecipitation des deux halogénures.

On verra cependant, en fin de thèse, dans l'étude expérimentale du dosage de deux halogénures, que le produit de solubilité de XAg le plus insoluble, varie au fur et à mesure que le dosage se rapproche du point équivalent et que la masse du précipité augmente. *tout au moins si le choix des concentrations n'est pas correct*

d) La méthode est rapide puisque le dosage est effectué sur une partie très limitée de la courbe de précipitation, dont la position approximative du point équivalent n'est pas toujours connue au départ du dosage.

6°) Inconvénients de la méthode.

a) Nécessité d'opérer à température, force ionique et potentiel de jonction stables.

b) Nécessité de deux dosages préalables pour déterminer E^0 et P_{XAg} , ou tout au moins la courbe $|X^-| = 0$ et P_{XAg} .

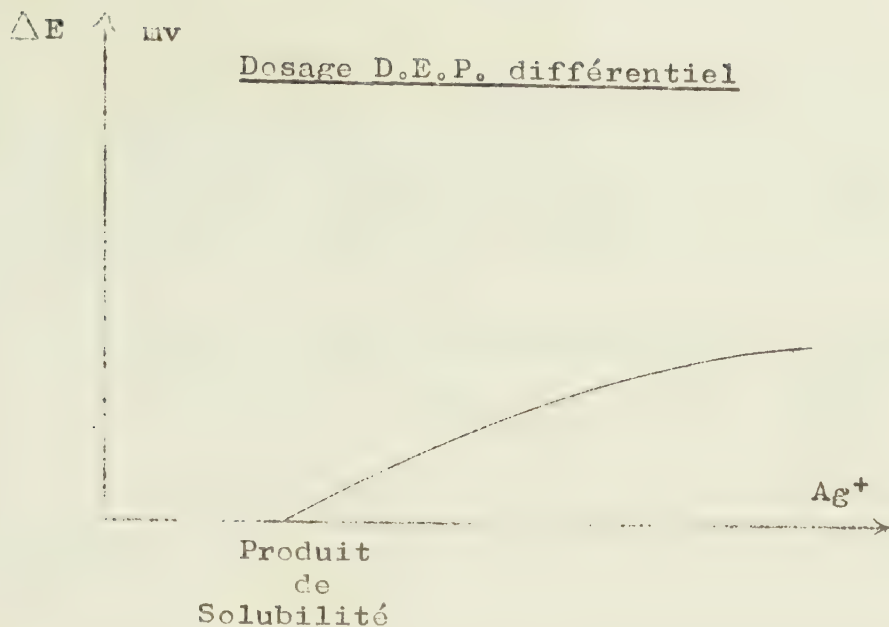
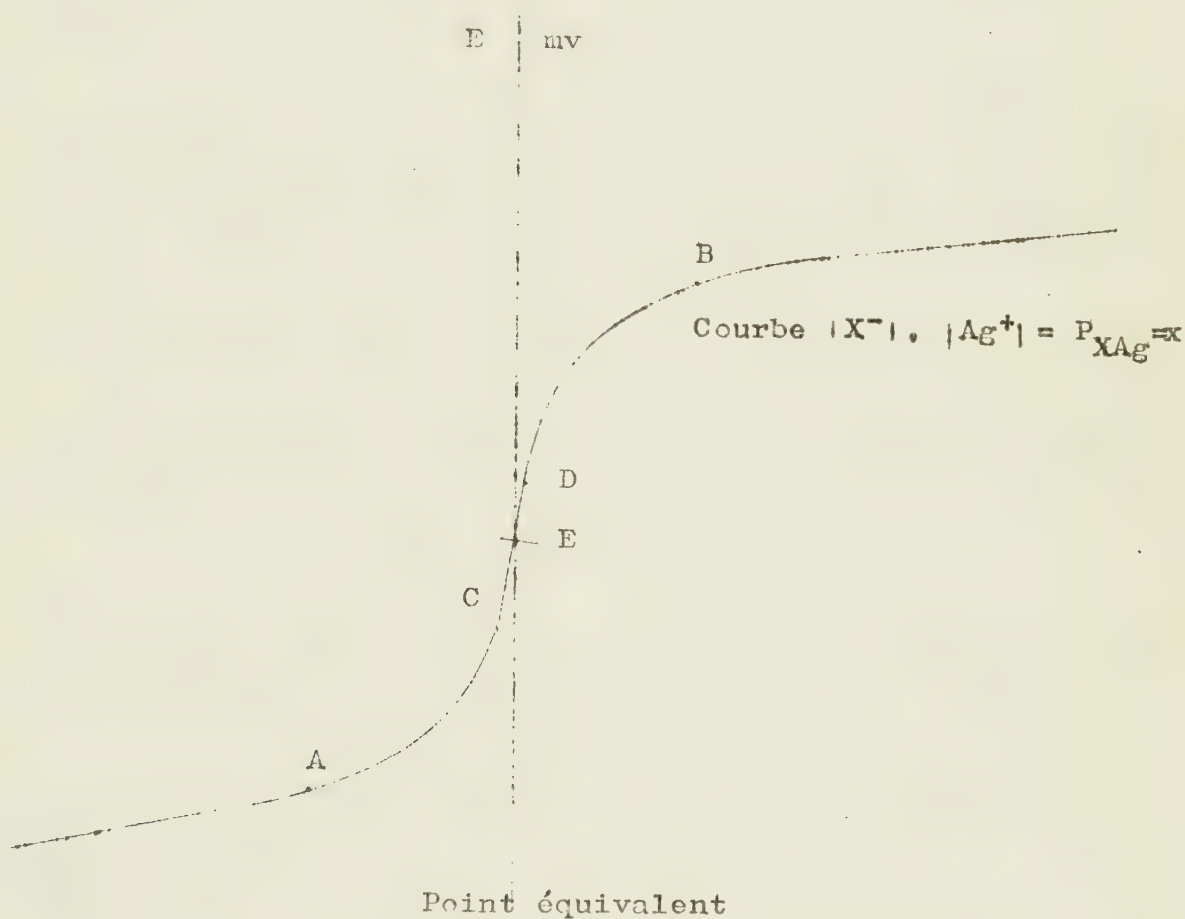


Fig. (37)



$$|\text{Ag}^+| = |\text{Cl}^-| = P_{\text{ClAg}}$$

A B = courbe habituelle, $|\text{Cl}^-|$ initial élevé

CDD = courbe habituelle, $|\text{Cl}^-|$ initial faible

E D = courbe avec $|\text{Cl}^-|$ initial $\leftarrow P_{\text{ClAg}}$, pas de point équivalent

Fig. (39)

c) Possibilité de retard dans la précipitation, notamment aux fortes concentrations d'halogénures, par formation de complexes ; Mais aux fortes dilutions, ces complexes seront dissociés. Pour opérer avec sûreté, on peut faire un dosage témoin, ou mieux encore, comparer courbe de précipitation expérimentale et courbe théorique correspondante, en s'assurant de la possibilité de leur superposition.

7°) Application de la technique D.E.P. au dosage différentiel.

La technique de dosage par les produits de solubilité, se prête à une adaptation en technique différentielle.

On pourrait en effet mettre en oeuvre deux demi-cellules identiques, auxquelles on ajouterait en même temps, les mêmes quantités d'ions Ag^+ , une seule de ces demi-piles contenant l'halogénure à doser.

Dans ces conditions, les deux demi-piles ayant le même potentiel jusqu'à ce que l'halogénure commence sa précipitation, le point de début de précipitation sera atteint dès qu'une différence de potentiel se révélera entre les deux demi-piles.

On pourrait dans cette même méthode, mettre en oeuvre une technique par extrapolation, en traçant la courbe, de la différence de potentiel relativement aux quantités d'ions titrants ajoutés, fig. (37). En effet, cette différence de potentiel ira en s'accroissant avec Ag^+ croissant et il suffira d'extrapoler à la valeur

$E = 0$, pour connaître avec précision la quantité d'ions argent ajoutée correspondant au début de précipitation.

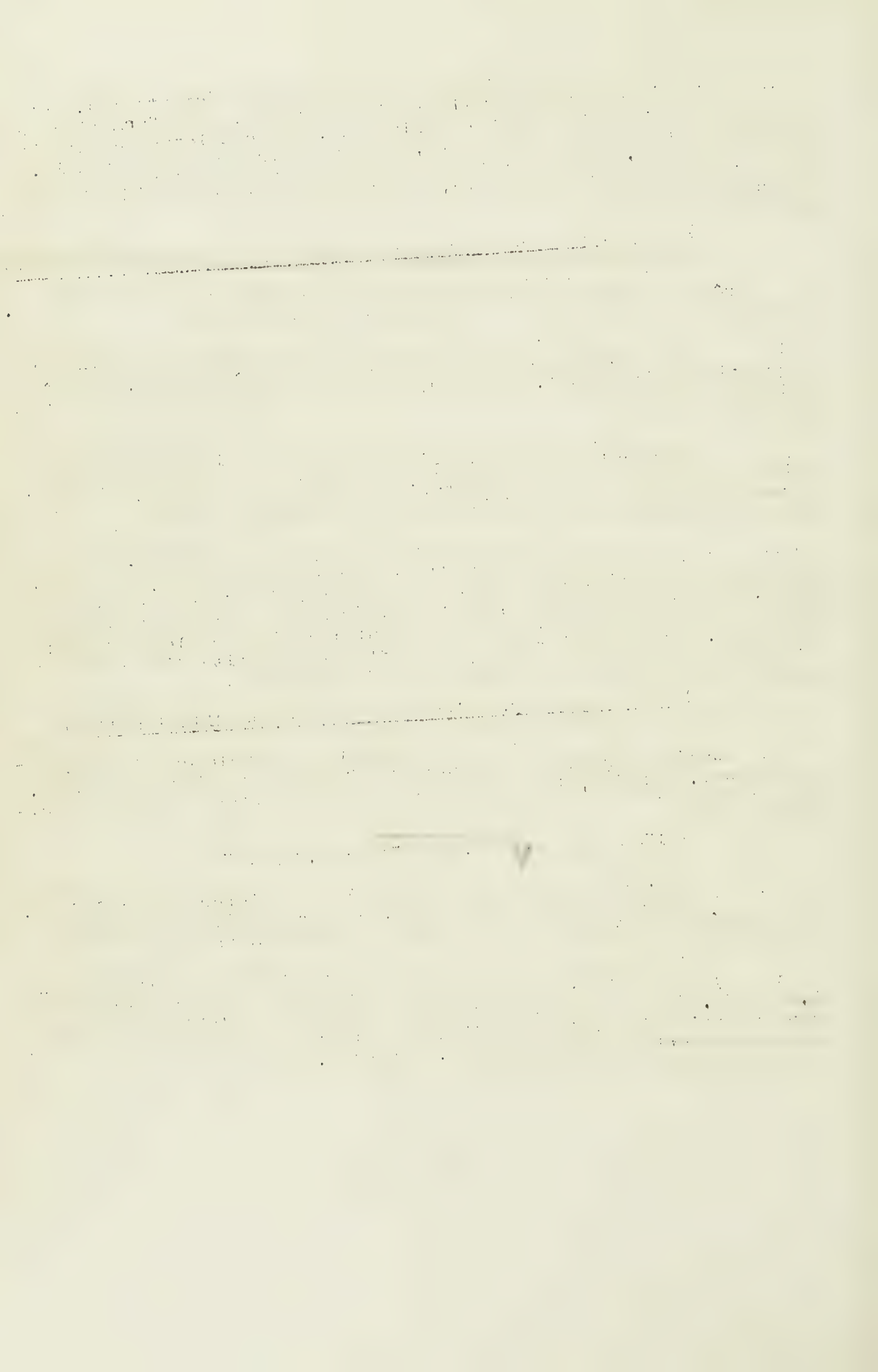
8°) Etude théorique d'un dosage dans une dilution limite .

On supposera une concentration initiale en $\text{Cl}^- = 1.10^{-5}$. Etant donné un produit de solubilité du chlorure d'argent à 25°C , $\text{P}_{\text{ClAg}} = 1,56.10^{-10}$, la concentration en ions argent au point équivalent sera :

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,56.10^{-10}} = 1,249.10^{-5}$$

Or, la concentration initiale en chlorure étant 1.10^{-5} , il n'y aura pas de point équivalent, et par conséquent le dosage ne peut être envisagé par une méthode potentiométrique classique.

La technique des produits de solubilité est théoriquement utilisable. La valeur théorique du début de précipitation est $1,56.10^{-5}$, étant donné la valeur du produit de solubilité et la concentration initiale de Cl^- ; le potentiel correspondant à cette concentration en ions argent, est $+271,4 \text{ mv}$.



Courbe Théorique

Dosage $\text{Cl}^- 10^{-5} \text{ N}$ par D. E. P.

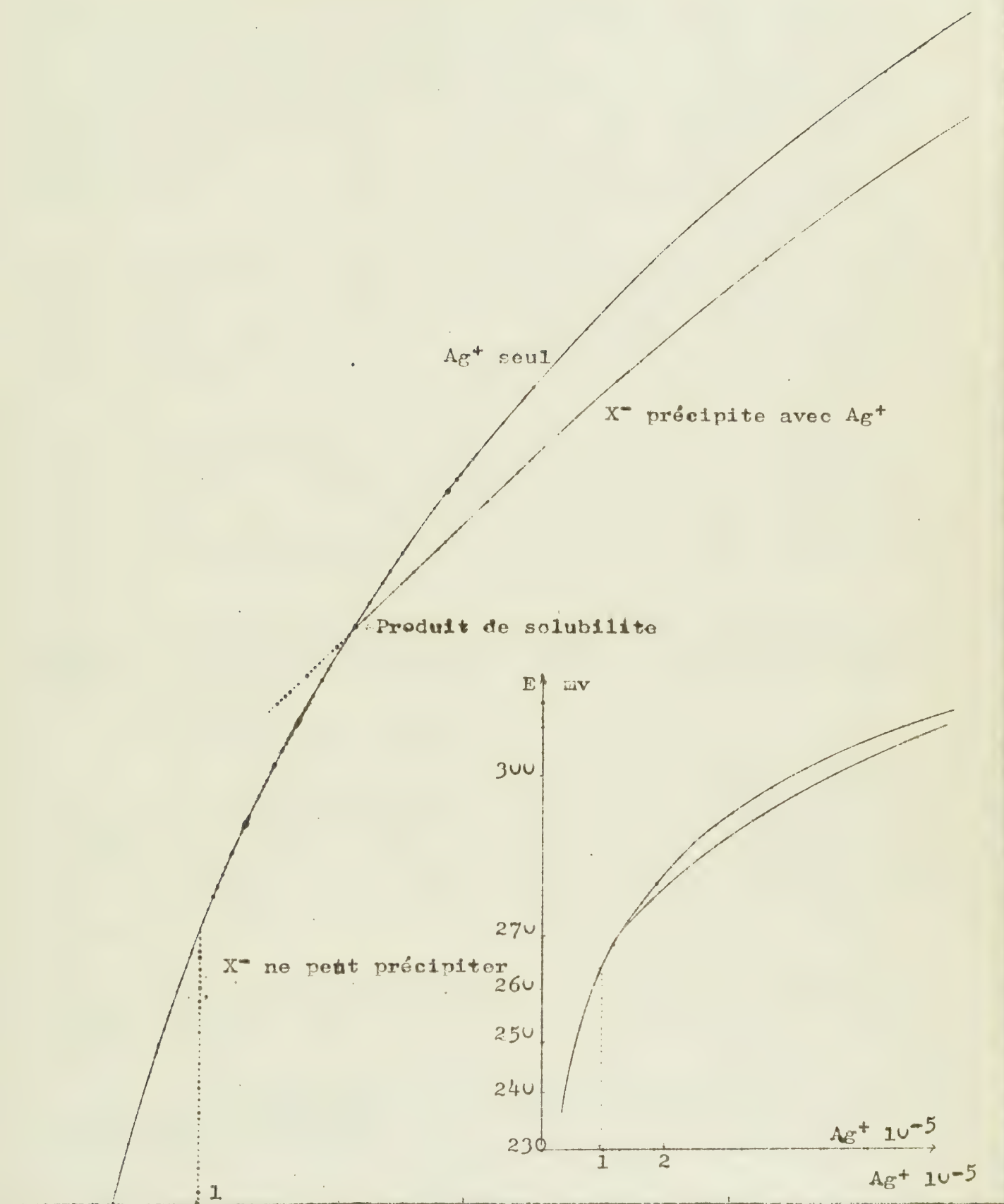


Fig. (38)

Sur la fig. (38), ont été tracées les deux courbes de dosage théorique, l'une sur une solution qui n'est que du solvant pur, l'autre sur des ions halogénures en concentration initiale $Cl^- = M/10^{-5}$; ces deux courbes sont superposables jusqu'au début de précipitation, puis la courbe de titrage de l'halogénure s'éloigne de la courbe Ag^+ seul, d'une manière sensiblement linéaire, avant de tendre vers une parallèle à la courbe Ag^+ seul ; les deux courbes sont alors séparées par une différence de potentiel, ΔE , qui diminue peu à peu comme E augmente, du fait des propriétés des logarithmes, et qui correspond aux ions Ag^+ précipités par Cl^- .

La partie linéaire de la courbe de précipitation, extrapolée graphiquement jusqu'à son point de rencontre avec la courbe Ag^+ seul, localise le point de début de précipitation entre les potentiels +271,2 mv et +271,6 mv : en reportant sur l'axe Ag , on peut estimer que Cl^- est connu à $\pm 1\%$; compte tenu des erreurs sur les volumes mesurés... etc., le dosage dans ces conditions doit être réalisable de ± 2 à $\pm 3\%$ près.

Pratiquement, la méthode sera gênée si la précipitation ne débute pas franchement, ainsi qu'il sera vu au cours d'études expérimentales des courbes de précipitation, où l'on a parfois noté des retards dans la précipitation, accompagnés d'une instabilité correspondante dans les potentiels : il faudra déterminer les conditions de pH, les forces ioniques... qui permettent d'éviter ces phénomènes perturbateurs, et de superposer exactement courbes théoriques et expérimentales.

D) METHODES DOSANT PAR pAg , pX^- et METHODES UTILISANT LA DETERMINATION DE LA QUANTITE D'IONS ARGENT AJOUTES EN EXCES ET NON PRECIPITES, ou par ΔpAg .

1°) Méthodes par pAg ou pX .

On peut développer des méthodes de dosage par pAg^+ ou pX^- , comme il existe des méthodes de dosage par mesure de pH, en utilisant des électrodes Ag/AgX , afin de déterminer directement la concentration en ions X^- dans la solution. On peut également utiliser les électrodes résines échangeuses d'ions ou les électrodes poudre, pour déterminer directement les concentrations X^- . De la lecture du potentiel de l'électrode de mesure, on peut en déduire la concentration de l'ion X^- ou Ag^+ à doser.

On citera les travaux de STERN, SHNACKMAN, LICHT et J. DE BETHUNE (276) ; cette technique de dosage par pCl s'effectue avec une électrode $Ag/AgCl$ combiné à un pH mètre. La méthode est rapide.

PRADILLA-SORZANO (320) utilisent également le concept de pCl , pour une détermination de faibles concentrations de Cl^- , avec une électrode $Ag/AgCl$.

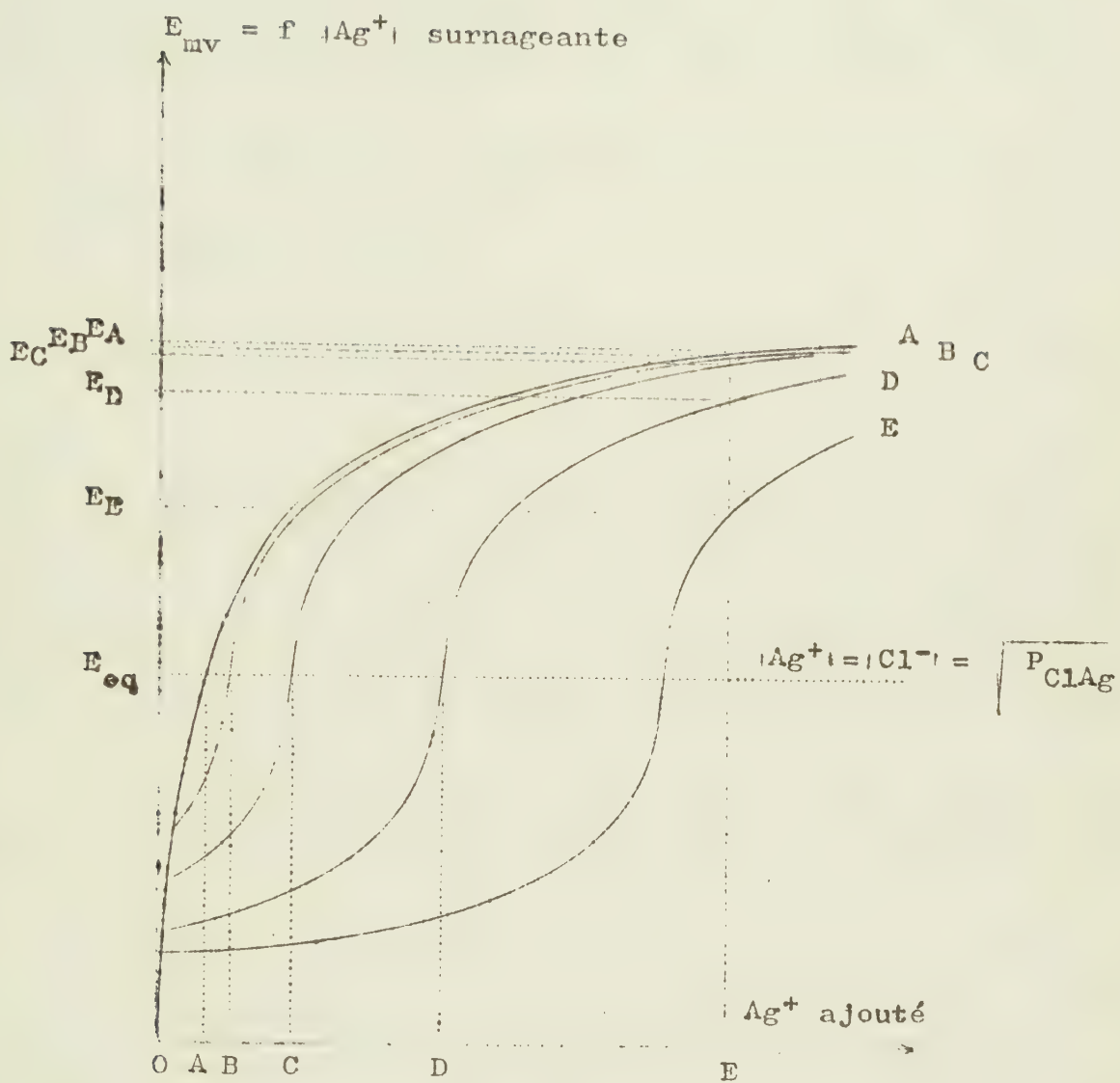


Fig. (40)

NAUMANN (277) a développé une méthode empirique de dosage par pAg. Une courbe de référence est tracée donnant la concentration de Cl^- , en présence d'un précipité de ClAg , en fonction des potentiels donnés par l'électrode d'argent. Si les dosages de Cl^- doivent être réalisés en présence de substances interférentes, des courbes de références empiriques doivent être tracées dans chaque cas.

Ces méthodes sont certainement rapides, mais peu sensibles et peu fidèles.

2°) Méthodes par dpAg.

La méthode que je propose de représenter par le sigle dpAg, est un dosage par différence de pAg, qui doit être sensible, rapide et reproductible. Le principe en est le suivant.

Principe.

Il a été montré dans l'étude des courbes théoriques, que toutes les courbes de titrage X^- par Ag^+ (ou Ag^+ par X^-) correspondant à une même valeur du produit de solubilité de l'halogénure d'argent, sont toutes une portion plus ou moins importante d'une même courbe théorique infinie de part et d'autre du point équivalent ; toutes ces courbes, si elles sont représentées à une même échelle, seront superposables, si l'on prend comme origine commune à ces courbes, le point équivalent, que ce point soit réel ou virtuel, selon la courbe. Fig. (39).

Par contre, si toutes ces courbes partent du même point $[\text{Ag}^+] = 0$, elles seront d'autant plus décalées vers les Ag^+ ajoutés, élevés que leur concentration initiale en X^- sera plus importante. Fig. (40).

Certes, au point équivalent, les potentiels varient le plus rapidement pour un même incrément d'ions Ag^+ ajoutés, mais on peut concevoir un autre type de dosage, basé sur d'autres points de la courbe de précipitation : ainsi, pourvu que la concentration surnageante en ions Ag^+ soit supérieure à la quantité caractérisant le point équivalent, il est évident que cette concentration surnageante des ions Ag^+ , sera d'autant plus importante que la quantité initiale des ions chlorures sera plus faible ; comme l'électrode d'argent, par les potentiels qu'elle donne, permet de connaître les concentrations surnageantes en ions Ag^+ , ou leurs variations, on peut mettre au point des dosages selon des techniques moins sensibles que celles étudiées, mais d'une grande rapidité, ne comportant qu'une seule mesure de potentiel, comme on le ferait d'une mesure de pH : une seule détermination de la concentration surnageante en ions Ag^+ , en un point fixe, permettra de connaître la détermination de concentration en ions Ag^+ .

Pour déterminer cette quantité d'ions halogénures, présente dans la solution avant l'addition d'une quantité déterminée, et en excès d'ions Ag^+ , on peut utiliser une méthode purement expérimentale ou une technique utilisant un calcul basé sur l'équation :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log |\text{Ag}^+|$$

a) Technique expérimentale.

Pour une même quantité d'ions Ag^+ ajoutée, on notera l'abaissement de potentiel relatif à des concentrations plus ou moins importantes en ion halogénure ; cet abaissement de potentiel peut être mesuré avec montage classique qui utilise la demi-pile de référence au calomel : dans ce cas, on fera d'abord une mesure de potentiel dans le solvant qui va être utilisé pour les halogénures, après addition de la quantité standard d'ions Ag^+ ; puis une série d'expériences identiques, avec cette quantité standard Ag^+ , mais dans le solvant contenant l'halogénure X^- à des concentrations croissantes.

Puisque l'on cherche à évaluer seulement l'abaissement de potentiel, on peut, plus simplement, utiliser deux demi-piles, l'une contenant Ag^+ , sans l'halogénure, et servant de demi-pile de référence, l'autre servant de demi-pile de mesure, et contenant une même quantité Ag^+ ajoutée, ~~avec~~ ions X^- : on déterminera ainsi directement l'abaissement de potentiel en mesurant la f.e.m. de la pile ainsi constituée.

Connaissant alors l'abaissement de potentiel en fonction des concentrations initiales en ions X^- , on tracera la courbe expérimentale :

$$|\text{X}^-| = f(E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{X}^-})$$

sur un papier millimétré, à une échelle suffisante ; ensuite, on pourra avec précision, connaissant l'abaissement de potentiel, pour une quantité à déterminer d'un ion halogénure connu, calculer cette concentration initiale en halogénure, l'expérience étant réalisée avec un même solvant et à une même température.

L'établissement de cette courbe expérimentale ne présente pas de difficultés, si ce n'est une bonne standardisation des conditions de précipitation, (température)....

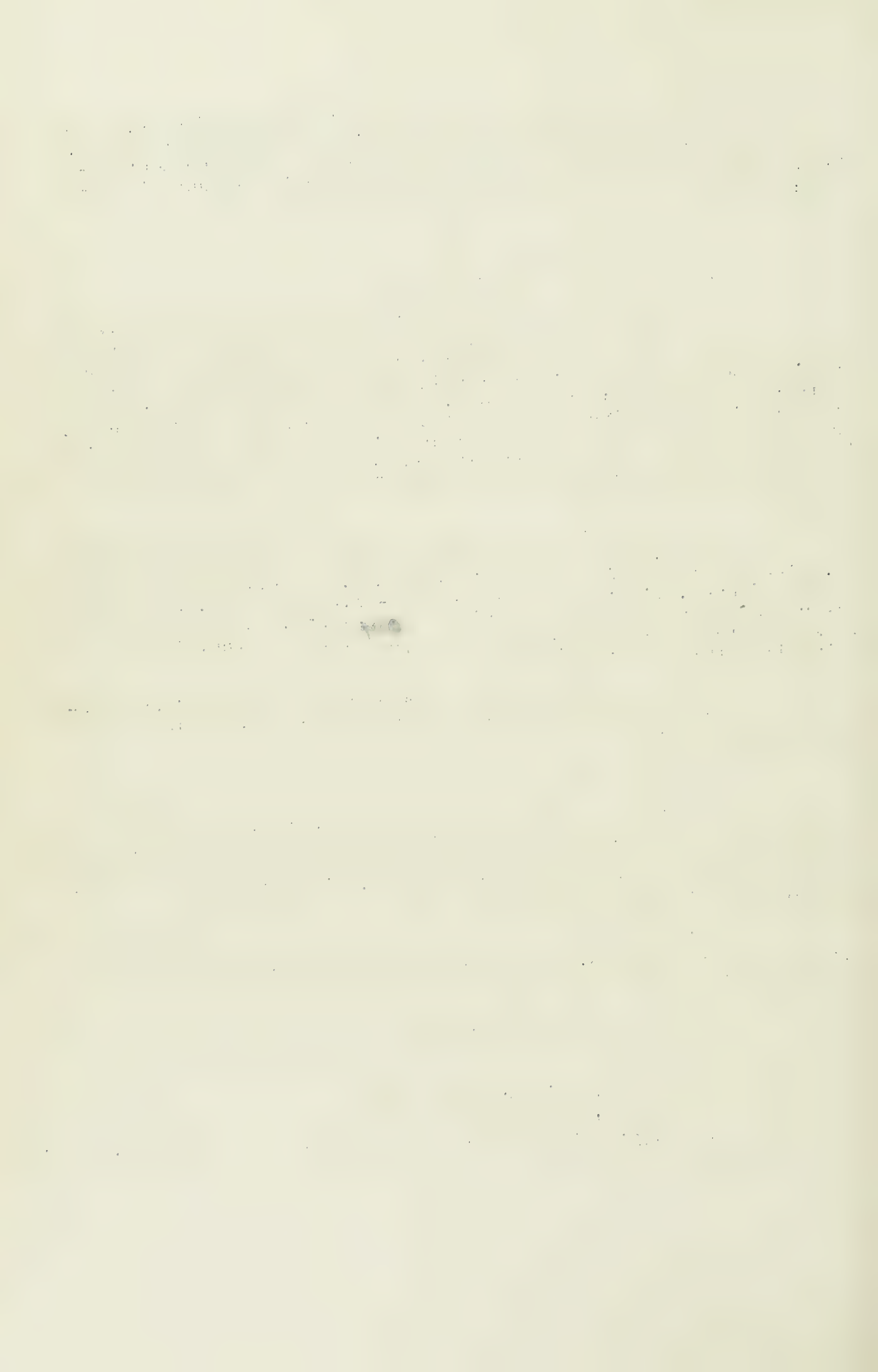
b) Technique mathématique.

Comme :

$$E = E_0 + 0,05916 \log |\text{Ag}^+|$$

$$\frac{RT}{nF} = 0,059156$$

si le dosage est réalisé à 25°C , le potentiel, en solution pure, sera:



$$E_{Ag^+} = E_0 + 59,16 \log |Ag^+|_{Ag^+} \quad (1) \text{ en mv}$$

et en présence d'un halogénure, le potentiel devient :

$$E_{X^-} = E_0 + 59,16 \log |Ag^+|_{X^-} \quad (2) \text{ en mv.}$$

L'abaissement de potentiel entre ces deux solutions est donc, en soustrayant les deux dernières équations (2) et (1), (ce qui élimine de plus, potentiel de jonction, coefficient d'activité ...):

$$E_{X^-} - E_{Ag^+} = 59,16 \left(\log |Ag^+|_{X^-} - \log |Ag^+|_{Ag^+} \right)$$

que l'on peut écrire en posant $(E_{X^-} - E_{Ag^+}) = a \text{ mv}$

$$\log \frac{|Ag^+|_{X^-}}{|Ag^+|_{Ag^+}} = \frac{a}{59,16} \text{ mv} \quad (3)$$

d'où

$$\frac{|Ag^+|_{X^-}}{|Ag^+|_{Ag^+}} = n \quad (4)$$

avec $n = \text{antilog} \frac{a}{59,16}$

ou

$$|Ag^+|_X = n \cdot |Ag^+|_{Ag^+} \quad (5)$$

Cette dernière formule permet de calculer la quantité de chlorure précipitée, par soustraction à Ag^+ ajouté, de la quantité Ag^+ surnageant :

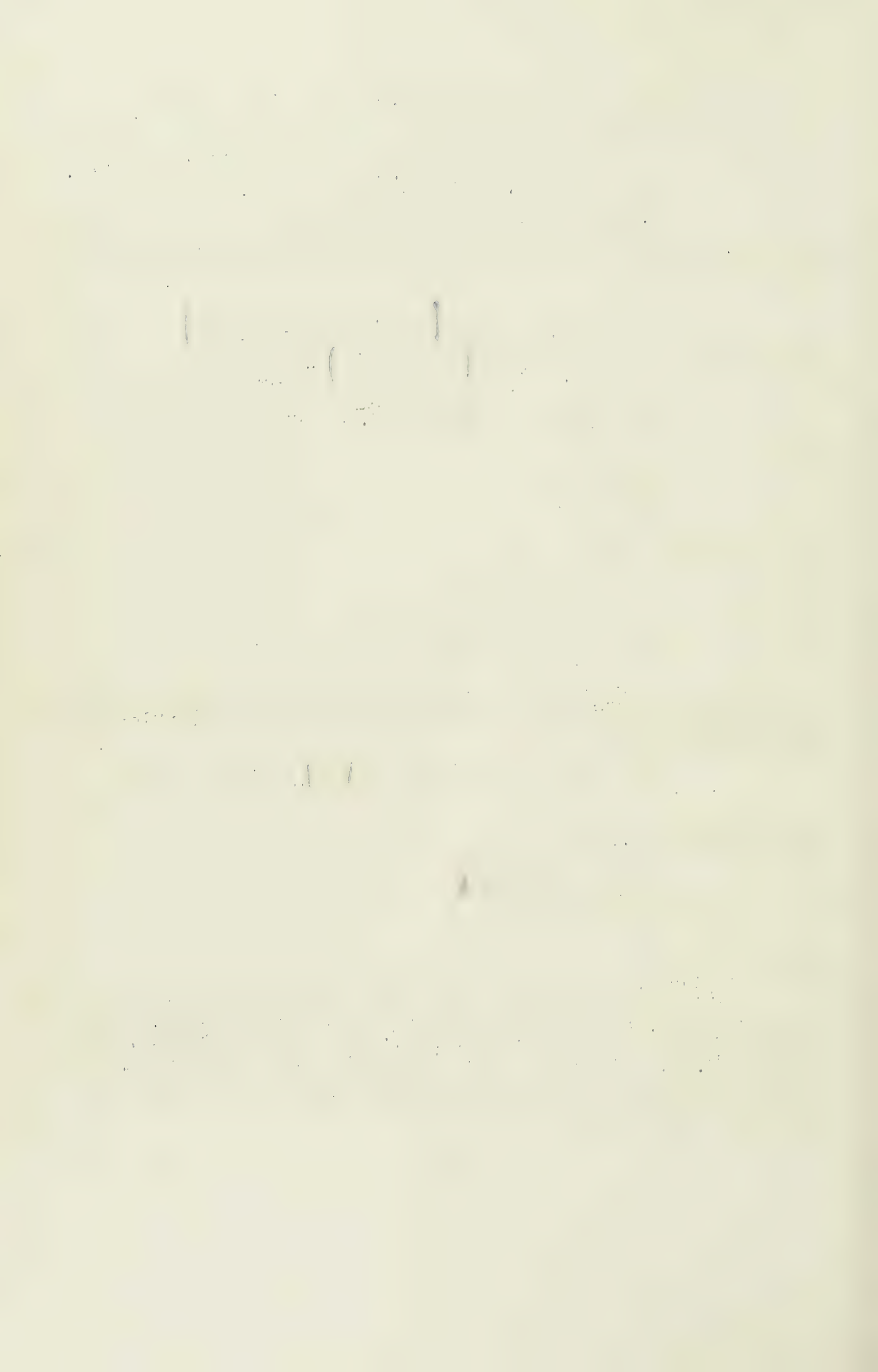
$$|Cl^-| = |Ag^+|_{Ag^+} - n |Ag^+|_{Ag^+} = |Ag^+|_{Ag^+} (1-n) \quad (6)$$

dans l'unité de volume ou

$$Cl^- = \frac{Ag^+ (1-n)V}{V}$$

dans le volume V.

En se reportant aux équations (3) et (4), où n, n'est fonction que de $a/59,16$, on voit que le facteur $(1-n)$ ne dépend que de l'abaissement de potentiel a mv, et de la température, par le facteur 59,16, mais ni de $|Ag^+|$, ni de la nature de l'halogénure présent (on peut tenir compte du produit de solubilité de l'halogénure d'argent formé pour des calculs plus précis, comme cela sera fait plus loin).



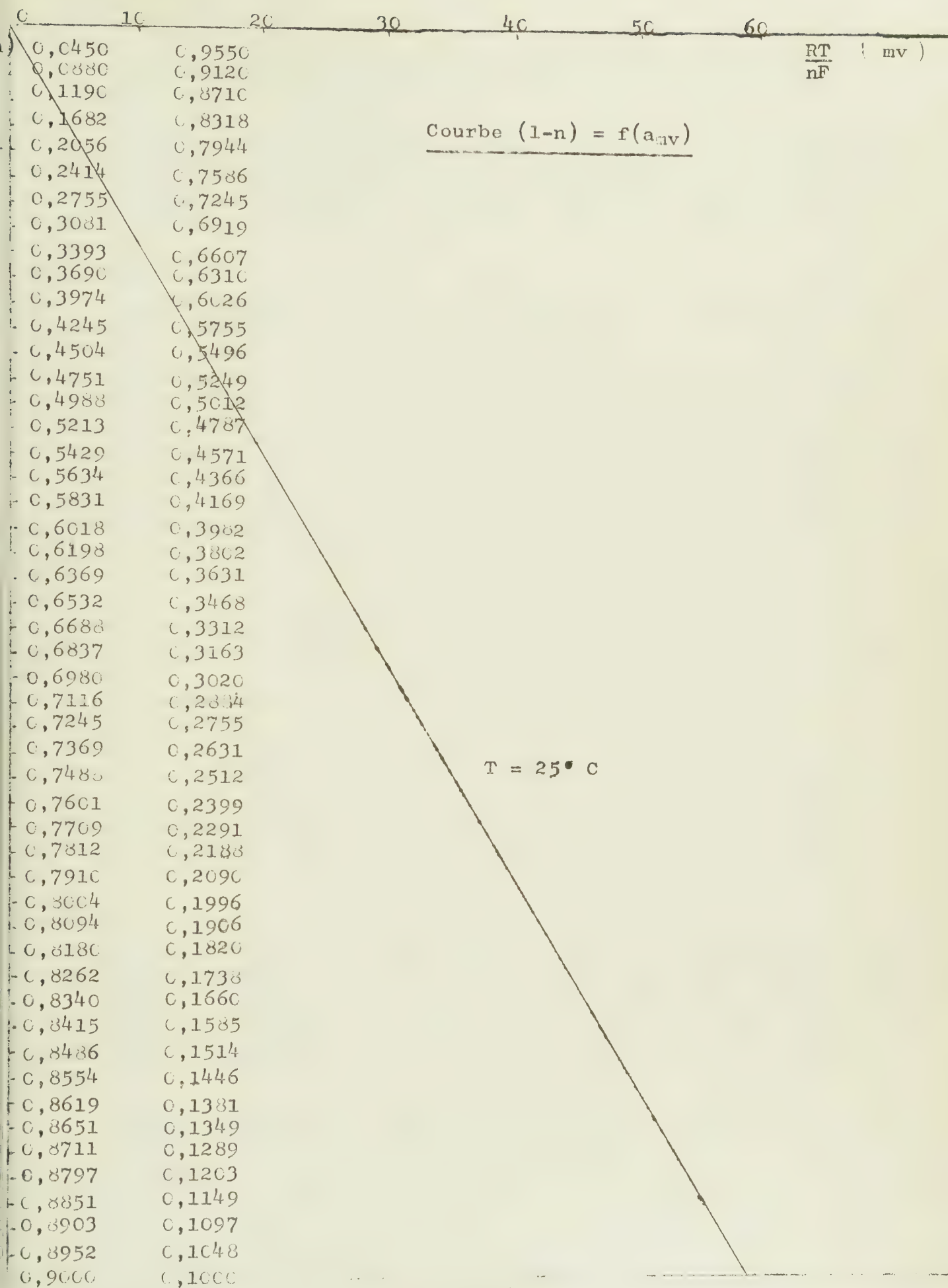


Fig. (41)



On pourra donc tracer des tableaux, chacun d'eux pour une température déterminée, et donnant la valeur de $(1-n)$ en fonction de a mv.

Plus simplement, en utilisant le graphique représenté sur la fig. (41), il suffit de relier la valeur 0 de l'ordonnée à la valeur correspondante de RT/nF représentée en millivolts sur l'abscisse, pour obtenir graphiquement toutes les valeurs intermédiaires de n et de $(1-n)$.

APPLICATION.

1er Exemple : Abaissement de potentiel de -59 mv, Ag^+ ajouté étant 1.10^{-4} , volume de la solution 10 cm³.

1) Cette addition d'ions $Ag^+.10^{-4}$, dans un volume de 10 cm³ de solvant pur, donne une concentration de 10^{-2} par litre. Le potentiel dans le solvant pur sera donc, à 25°C :

$$E = E^0 + 59,16 \cdot \log [Ag^+] = E + 59,16 \cdot \log 10^{-2} = +555 - 59,16 \cdot 2 = +437 \text{ mv}$$

2) Dans le milieu de précipitation, l'abaissement de potentiel étant de -59,16 mv, il s'en suit que :

$$a = -59,16 \text{ mv}$$

d'où

$$\log \frac{[Ag^+]_{X-}}{[Ag^+]_{Ag^+}} = \frac{-59,16}{59,16} = -1$$

ce qui signifie que

$$\frac{[Ag^+]_{X-}}{[Ag^+]_{Ag^+}} = 10^{-1}$$

par conséquent, la quantité de chlorure précipitée est :

$$10^{-4} (1 - 0,1) = 0,9 \cdot 10^{-4}$$

Note.

Chaque fois que le potentiel diminue de 59,16 mv, la concentration en ions Ag^+ est donc diminuée autant de fois 10 fois, et cela successivement ; il s'en suit que pour -59,16 mv, la quantité de chlorure initialement présente est 0,9 fois la quantité de Ag^+ utilisée, pour -118,3 mv la quantité de chlorure est de 0,99 fois cette quantité de Ag^+ , et pour -177,5 mv, 0,999 fois la quantité de Ag^+ utilisée.

2ème Exemple : $a = -76,8$ mv, Ag^+ ajouté = 1.10^{-4} , volume de la solution 10 cm³, donc concentration 10^{-2} .

Dans cet exemple, le potentiel mesuré aurait été de -356,2 mv, on calcule que :

$$\log \frac{[Ag^+]_X}{[Ag^+]_{Ag^+}} = \frac{-76,8}{59,16} = -1,29817 = \bar{2},70183$$

d'où

$$n = 5,0330 \cdot 10^{-2} \quad \# \quad 5 \cdot 10^{-2}$$

la quantité de chlorure précipitée est donc :

$$10^{-2} \cdot 10^{-2} (1-0,05) = 0,95 \cdot 10^{-4}$$

3ème Exemple : $a = -18,5$ mv, Ag^+ ajouté = $1 \cdot 10^{-2}$, volume de la solution 10 cm³, calcul avec utilisation du graphique $(1-n) = f(a)$ fig. (41), température de 25°C.

$$a = -18,5$$

pour $(1-n) = 0,5213$, le potentiel correspondant est de -18,8 mv, et pour 0,4988, l'abaissement du potentiel est de -17,6 mv, soit une différence de 0,0225 pour 1/2 mv. Par conséquent, la valeur de $(1-n)$ pour un abaissement de potentiel de -18,5 mv sera :

$$1-n = 0,4988 + \frac{0,0225 \cdot 0,9}{1,2} = 0,5157$$

La quantité d'ions Ag^+ utilisée étant de 10^{-2} dans 10 cm³, la quantité de chlorure précipitée est donc :

$$Cl^- = 0,5157 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 0,5157 \cdot 10^{-4}.$$

SENSIBILITE DE LA METHODE.

Supposons que l'on utilise la méthode graphique ; en prenant comme exemple, les abaissments de potentiels de -10 mv, -20 mv, -30 mv, on pourra apprécier la précision de la méthode graphique en supposant les potentiels connus à 0,1 mv près, donc les différences de potentiel à 0,2 mv près.

$$a) \quad a = -10 \text{ mv.}$$

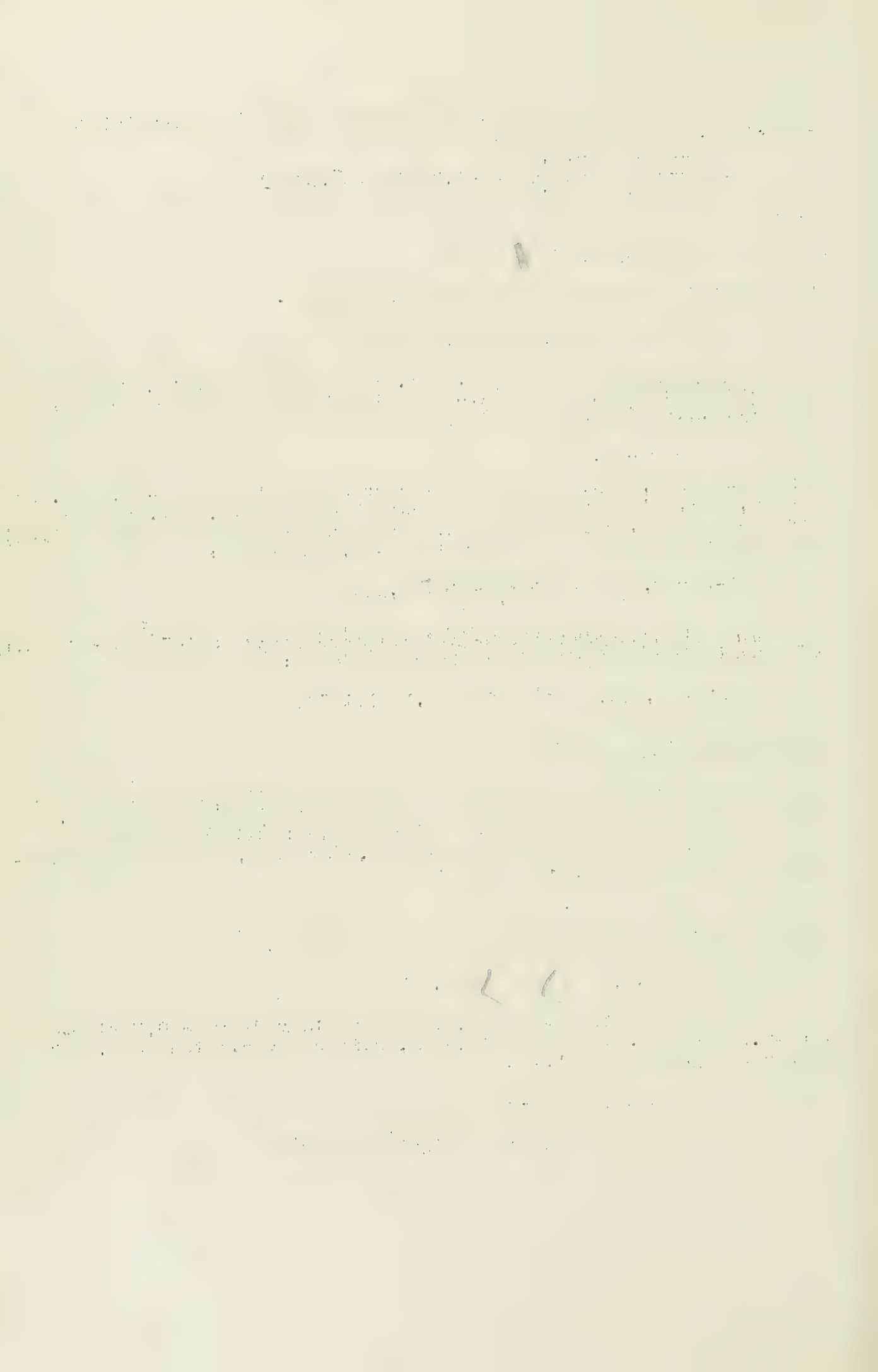
par conséquent, les valeurs limites de a sont :

$$-9,8 \text{ mv} \rangle a \rangle -10,2 \text{ mv.}$$

Sur le graphique, on relève la valeur de 0,3081 pour $a = -9,4$ mv et 0,3393 pour -10,6 mv, soit une variation de 0,0312 pour une variation de 1,2 mv.

Donc, pour -10 mv

$$(1-n) = 0,3081 + \frac{0,0312}{2} = 0,3237$$



Si a est connu au total à $\pm 0,2$ mv près, on calcule, étant donné que $(1-n)$ a varié de 0,0312 pour 1,2 mv, que pour une variation de 0,2 mv, $(1-n)$ variera de 0,0052, et finalement $(1-n)$ sera compris entre les valeurs :

$$0,3185 < 1-n < 0,3289$$

Si la quantité de Ag^+ ajouté est de 10^{-4} dans 10 cm³, la quantité d'ion chlorure correspondante, sera comprise entre les valeurs :

$$10^{-4} \cdot 0,319 < \text{Cl}^- < 10^{-4} \cdot 0,329$$

Dans ces conditions la variation sur $(1-n)$ étant de $\pm 0,0052$, l'erreur relative, sur le résultat, est donc sensiblement de $5/300$ soit en arrondissant au chiffre supérieur 2 %. Le résultat est donc :

$$\text{Cl}^- = (0,3237 \pm 0,0052) \cdot 10^{-4} \text{ ion gramme}$$

b) $a = -20$ mv.

On relève sur le graphique, la valeur de 0,5429. Pour $a = -18,8$, $1-n = 0,5213$, soit une variation de 0,0216 pour 1,2 mv, soit 0,0018 pour 0,1 mv.

Dans ces conditions, l'erreur est de $26/5.000$ soit sensiblement 0,5 % et en supposant Ag^+ ajouté égal à 10, on a :

$$\text{Cl}^- = (0,5429 \pm 0,0052) \cdot 10^{-4} \text{ ion gramme}$$

c) $a = -30$ mv.

Pour -29,5 mv, $1-n = 0,6837$ et pour -30, 8 mv, 0,6980, soit une variation de 0,0011 pour 0,1 mv.

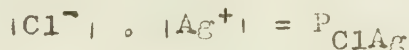
Il s'en suit que pour $a = -30$ mv, $1-n = 0,6980 + 0,0055$, soit 0,7035, et dans ces conditions, l'erreur est de $22/7.000$ soit 0,3 %.

Ag^+ ajouté étant toujours supposé égal à 10^{-4} , dans 10^{-2} ml, on a donc :

$$\text{Cl}^- = (0,6980 \pm 0,0022) \cdot 10^{-4} \text{ ion gramme}$$

CORRECTION TENANT COMPTE DES IONS X^- NON PRÉCIPITÉS.

Tous les ions X^- ne sont pas précipités, puisque ClAg par exemple, se dissocie en ions Cl^- et Ag^+ , selon la réaction d'équilibre :



... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

Au point équivalent du dosage des chlorures, Cl^- non précipité a pour valeur :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{P}$$

Comme la concentration $[\text{Ag}^+]$ est plus élevée, pour $[\text{Cl}^-]$ diminue ; si $[\text{Ag}^+]$ est augmenté 10 fois, Cl^- surnageant diminuera 10 fois : donc, à chaque concentration des ions Ag^+ , correspond une concentration en Cl^- non précipité, et à chaque potentiel mesuré une correction systématique peut être calculée.

A partir des calculs réalisés avant le tracé de la courbe de précipitation théorique de ClAg , le tableau suivant valable à 25°C a été établi, pour un produit de solubilité de $1,56.10^{-10}$.

Dans des conditions réelles, on déterminera P_{XAg} préalablement sur une courbe de précipitation, dans les conditions mêmes de réalisation de la technique par dpAg , en utilisant l'une des formules précédemment établies. On aura de plus, le moyen de connaître la somme des perturbations, potentiel de jonction, coefficient d'activité...

Puis, on appliquera le calcul :

$$[\text{X}^-] [\text{Ag}^+] = P_{\text{XAg}}$$

$[\text{Ag}^+]$ étant donné par le potentiel d'électrode, directement ou relativement au point équivalent ; dans ce dernier cas (qui permet d'éliminer potentiels de jonction, coefficients d'activité...), le calcul est le suivant :

Au point équivalent :

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \sqrt{P_{\text{XAg}}}$$

Au point considéré :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

ou

$$\frac{E - E_{\text{eq}}}{RT/nF} = \log \frac{[\text{Ag}^+]}{\sqrt{P_{\text{XAg}}}}$$

ou en posant

$$\text{antilog} \frac{[\text{Ag}^+]}{\sqrt{P_{\text{XAg}}}} = \alpha$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha \cdot \sqrt{P_{\text{XAg}}}$$

Cl⁻ non précipité, selon le potentiel mesuré
à T = 25°, et pour $P_{\text{ClAg}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$



Exemple :

$$E_{eq} = 265,7 \text{ mv}$$

$$E = 275,7 \text{ mv}$$

$$P_{ClA} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$RT/nF = 59$$

d'où

$$[Ag^+] = 1,4774 \cdot 1,249 = 1,8453 \cdot 10^{-10}$$

et $[Cl^-] = 0,8454 \cdot 10^{-5}$

Tableau de correction $P_{XAg} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, $T = 25^\circ C$

Potentiel mesuré	Correction
+239,7 mv	$3,455 \cdot 10^{-5}$
+246,9	$2,600 \cdot 10^{-5}$
+255,7	$1,845 \cdot 10^{-5}$
+265,7 (point	$1,249 \cdot 10^{-5}$
+275,7 équiva-	$0,8455 \cdot 10^{-5}$
+284,5 lent.)	$0,6000 \cdot 10^{-5}$
+291,7	$0,4515 \cdot 10^{-5}$
+297,7	$0,3579 \cdot 10^{-5}$
+302,8	$0,2946 \cdot 10^{-5}$
+307,0	$0,2495 \cdot 10^{-5}$
+310,7	$0,2162 \cdot 10^{-5}$
+313,9	$0,1905 \cdot 10^{-5}$
+316,8	$0,1701 \cdot 10^{-5}$
+319,4	$0,1535 \cdot 10^{-5}$
+329,6	$0,1033 \cdot 10^{-5}$
+347,2	$0,0519 \cdot 10^{-5}$
+354,6	$0,0390 \cdot 10^{-5}$
+360,3	$0,0312 \cdot 10^{-5}$

Ces chiffres, valables pour un produit de solubilité de $1,56 \cdot 10^{-10}$, ont permis de tracer la courbe de la fig. (42) qui permet les interpolations d'un potentiel mesuré au suivant.

Exemple de correction.

Si le potentiel mesuré est +319,4 mv, la correction systématique est de $+1,54 \cdot 10^{-6}$. Pour une concentration initiale évaluée à $1 \cdot 10^{-4}$, la quantité d'ions chlore non précipités serait de $1,54 \cdot 10^{-6}$ /litre, ce qui donne le résultat corrigé : $1,0154 \cdot 10^{-4}$;

l'absence de correction introduirait, pour cette concentration de 1.10^{-4} , une erreur de 1,54 %.

Si la concentration avait été égale à 1.10^{-3} , et le potentiel mesuré +319,4 mv, l'erreur relative ne serait plus que de 0,15 %.

AVANTAGES DE LA METHODE DE DOSAGE PAR dAg .

1°) La méthode déterminant la quantité d'halogénure précipité à partir de la quantité d'ions argent surnageants, est très rapide, puisqu'elle se limite à une seule mesure de potentiel.

Cette simplicité permet d'envisager la réalisation de dosages en série, plusieurs précipitations étant menées de front ; on pourrait accélérer l'évolution des précipités, en les portant à 100° , puis les ramener à la température la plus convenable à un dosage précis, dans une étuve thermostatique, ou un bain de glace à $0^{\circ}C$; la mesure du potentiel pourra être faite au sortir de ces enceintes en quelques secondes, durée trop brève, pour que la température de la solution puisse changer sensiblement pendant la mesure. On pourrait aussi centrifuger les solutions mères et mesurer les pAg sur des solutions clarifiées...

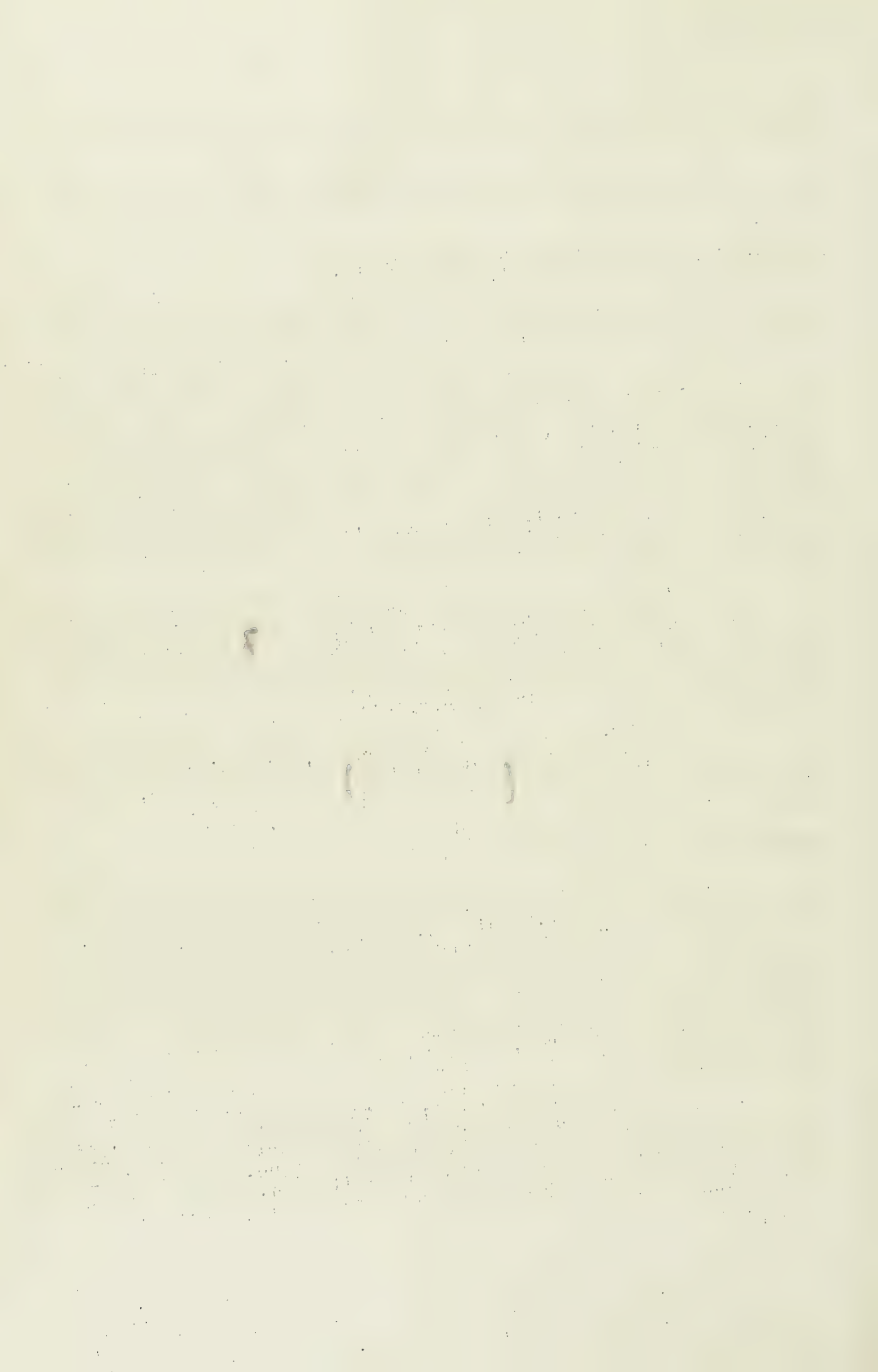
2°) Cette méthode est très précise, puisqu'il a été montré que pour un abaissement de potentiel de 10 mv, connu à 0,2 mv près, l'erreur relative était de 2 %, pour -20 mv 0,3 % et pour -30 mv 0,3 % (en supposant négligeable la quantité d'ions X^{-} provenant de la dissociation de XAg , quantité qui peut être calculée connaissant le produit de solubilité).

3°) La méthode est très sensible, puisque dans le cas de $a = -10$ mv, une variation de 0,2 mv amenait une variation de 0,0052 pour (1-n) correspondant, (égal à 0,3237), la quantité d'ions Ag^{+} ajoutés étant de 10^{-4} dans 10 cm³.

INCONVENIENTS DE LA METHODE.

Au cours de l'étude expérimentale du dosage argentopotentiométrique des halogénures, nous verrons que les courbes de précipitation expérimentales et théoriques, ne sont pas toujours superposables ; ce phénomène est surtout sensible avant le point équivalent ; cependant, avant d'appliquer le calcul théorique, il faudra s'assurer que les conditions de précipitation permettent de retrouver les conditions du dosage idéal théorique, soit en étudiant en détail toute une courbe de précipitation, soit en effectuant préalablement quelques tests sur des concentrations connues en halogénures.

D'autre part, dans la correction tenant compte de la dissociation de XAg , la valeur du produit de solubilité à retenir, doit être déduite des courbes expérimentales, car les valeurs classiques obtenues en fin d'évolution des précipités d'halogénure d'argent, et que l'on peut relever dans les ouvrages, sont assez différentes.



Conclusion.

Cette technique de détermination des quantités d'halogénures initialement présents, par la détermination potentiométrique des quantités d'ions Ag^+ non précipités, a été introduite par l'étude des courbes théoriques de précipitation.

Une seule prise de potentiel permet un dosage précis et sensible, et la méthode autorise des dosages en série, ou pratiqués dans des conditions non habituelles de température.

La technique peut être purement expérimentale, ou utiliser calcul mathématique et graphiques.

La seule précaution sera de s'assurer que les conditions de la précipitation permettent au précipité d'évoluer en parfait accord avec les conditions théoriques d'un dosage idéal.

E) METHODES DETERMINANT LE POINT EQUIVALENT COMME ETANT CELUI DE LA STABILITE MAXIMA DES POTENTIELS MESURES, AU PHENOMENE D'AGITATION DE LA SOLUTION.

Il a été observé dans certains dosages, plus particulièrement effectués pour étudier le comportement de l'électrode d'argent, (dosage 42), qu'au point équivalent les potentiels mesurés étaient insensibles à la mise en oeuvre ou à l'arrêt de l'agitation, ou tout au moins que cette influence était minima.

S'il se révélait qu'une telle observation était généralisable aux différents halogénures, aux différentes concentrations, aux différentes forces ioniques et pH, une nouvelle technique de dosage aurait été conçue, particulièrement adaptée aux solutions très diluées dont les potentiels sont très souvent instables, en dehors du point équivalent.

Cette méthode sera représentée par le sigle E.S.P., correspondant à l'étude de "l'évolution spontanée des potentiels".

F) DOSAGES APRES SUBSTITUTION D'HALOGENES.

Nous donnerons deux méthodes, basées sur des principes différents :

1°) HEIICHIRO HOZUMI (336) a montré qu'en faisant passer une solution Cl^- ou Br^- sur un granulé I^-Ag , il y avait réaction quantitative de substitution, et libération d'une quantité équivalente d'ions I^- . Cet auteur termine le dosage par une adsorption de I^- libéré sur un granulé d'argent et par méthode gravimétrique.

Il est évident qu'après concentration de la solution recueillie après passage sur le granulé IAg, on pourrait terminer par titrage potentiométrique par l'une des méthodes décrites précédemment, mais dont la sensibilité aurait été très augmentée en passant de ClAg ou BrAg à IAg, dont le produit de solubilité est très inférieur

Les excellentes propriétés échangeuses d'ions IAg^{de} coagulé, ont également été mentionnées par HERAK et MIRNIK (356).

2°) PETERS et LINGANE (355) ajoutent l'ion Cl^- à doser, à un précipité de ClAg en équilibre en milieu de pH, force ionique et température déterminés. L'excès d'ions Ag^+ surnageants est dosé potentiométriquement avec I^- . La concentration initiale de l'ion Cl^- est calculée par l'intermédiaire de la valeur du produit de solubilité de ClAg, S_{ClAg} , corrigé des quantités AgCl_{aq} dissous et non dissocié, et en tenant compte des coefficients d'activité. Selon cette méthode, des concentrations de Cl^- 10^{-6} à $2 \cdot 10^{-4}$ M, seraient dosables avec une bonne précision ; cette précision serait de 3,6 % pour une concentration de $1,11 \cdot 10^{-6}$ M Cl^- et 0,3 % pour $7 \cdot 10^{-6}$ à $6 \cdot 10^{-5}$.

G) METHODES PAR INTERPOLATION MATHÉMATIQUE.

Ces méthodes consistent à effectuer le titrage à partir d'un point pris suffisamment avant le point équivalent, en additionnant le réactif titrant sous forme d'incréments nombreux et de telle sorte, soit que la variation de volume soit très petite et égale d'un point du titrage au point suivant, soit au contraire, que cet incrément de volume soit choisi de manière que chaque fois, la variation de potentiel d'un point du titrage au point suivant, soit toujours sensiblement identique.

1°) Incréments de volume constant.

La majorité des travaux est basée sur ce principe ; citons ceux de HAHN (132) NIVULIN TSYPIN (374), FORTUIN (376).

2°) Incréments donnant des variations successives.

Dans ce cas, les travaux de HAHN (373).

CONCLUSION DE L'ETUDE DES TECHNIQUES DE MESURES.

On rappellera que :

1°) La courbe de précipitation peut être décomposée en plusieurs parties, correspondant chacune à l'une des étapes de la précipitation : la première précède le point de début de précipitation, la quantité d'ions titrants ajoutés étant encore insuffisante pour que le produit de solubilité soit atteint ; la deuxième allant du point de début de précipitation au point équivalent, la solution contenant alors un excès d'ions à titrer ; enfin, après ce point équivalent, la courbe de précipitation correspondant à l'excès du réactif titrant.

2°) Cette courbe de précipitation théorique permet de mieux aborder les techniques de mesures, les courbes expérimentales mettant en jeu de nombreux phénomènes particulièrement au cours de la précipitation. Ces méthodes de dosages peuvent être classées dans l'un des sept groupes suivants : les méthodes basées sur la localisation du point équivalent, sur pente potentiométrique, au début de précipitation, par Nernst, E et E_{Ag} , par sensibilité des potentiels à l'agitation, par substitution d' Cl^- , ou enfin purement mathématique. *non graphique*

A) Le groupe le plus important de ces méthodes détermine directement le point équivalent, par l'étude de la variation du potentiel de l'électrode à l'approche de ce point équivalent ; en ce point, il suffira d'égaliser la quantité de réactif titrant ajouté, à la quantité inconnue d'halogénure en titrage pour déterminer celle-ci ; plusieurs méthodes sont utilisables :

a) On peut utiliser le potentiel équivalent théorique de l'halogénure d'argent en précipitation ; comme de nombreux facteurs, potentiel de jonction, force ionique, nature et état superficiel de l'électrode, ... peuvent décaler les potentiels expérimentaux mesurés, cette méthode ne peut être utilisée qu'en première approximation.

b) La détermination du point équivalent par le potentiel équivalent expérimental : cette méthode est rapide, adaptable aux titrages automatiques ; elle n'est pas influencée par la dilution, ce qui permet de l'utiliser aux très faibles concentrations, d'où facilité d'emploi dans les microdosages. Mais la valeur du potentiel équivalent expérimental doit être remesurée, toutes les fois que les conditions de précipitation sont différentes.

c) La méthode habituelle localise le point équivalent par le maximum de la dérivée ; cette méthode est fortement améliorée, par extrapolation graphique, basée sur les points d'inflexion situés de part et d'autre du maximum de la dérivée ; elle

Vol. 100, No. 1, January 1, 1956

CONTENTS
Original Articles
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Heart Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Lung Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Kidney Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Liver Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Stomach Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with an Intestine Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Bladder Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Prostate Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Gynecological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Urological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Dermatological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Neurological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Psychiatric Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Rheumatological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with an Endocrine Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Hematological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with an Immunological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Nutritional Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Metabolic Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Toxicological Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Infectious Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Parasitic Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Neoplastic Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Traumatic Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Surgical Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Medical Problem
The Role of the General Practitioner in the Management of the Patient with a Miscellaneous Problem

Published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill. 60610

Subscription Information
Single Copies, 15 Cents
Foreign Postage, 50 Cents
Second-Class Postage Paid at Chicago, Ill.
Postmaster: Send address changes to JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill. 60610

Index

Index
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

Index
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

Index
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

Index
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

est très précise, mais contrairement à la technique précédente, la dilution doit être modérée ; de plus, la zone du point équivalent est souvent caractérisée par une moins grande stabilité des potentiels.

d) La technique utilisant l'inverse de la dérivée est encore plus intéressante, car elle peut utiliser les points éloignés du point équivalent : elle est donc complémentaire de la technique précédente ; elle permet aussi de s'assurer de la bonne marche du dosage tout au long de la précipitation, lorsqu'elle est basée sur tous les points de la courbe de précipitation, ce qui permet de plus de prévoir la position approximative du point équivalent au début de la précipitation, d'où possibilité de mener le dosage plus rapidement sans être surpris par la brusque montée du potentiel dans le voisinage immédiat du point équivalent. Cette méthode est sensible à la dilution, comme la méthode précédente.

En tenant compte du minimum de points à déterminer avant et après le point équivalent, afin de pouvoir mettre en oeuvre les techniques de l'inverse de la dérivée, il a été calculé que l'on pouvait doser au minimum, $5 \mu\text{g/ml}$ pour Cl^- , $1 \mu\text{g/ml}$ pour Br^- et $1/100 \mu\text{g/ml}$ pour I^- , correspondant respectivement à des concentrations $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-7} \text{N}$

B) Méthodes de dosage sur pente potentiométrique.

Les électrodes plongées directement dans une solution diluée de concentration inférieure à 10^{-7} ne pouvant donner des potentiels significatifs des concentrations Ag^+ présentes, mais répondant parfaitement à des variations de concentrations très inférieures au cours des dosages portant sur des concentrations initiales X^- ou Ag^+ assez élevées, la technique D.S.P. potentiométrique a été conçue, permettant de doser au minimum $3 \cdot 10^{-4} \mu \text{I}^-$, $3,2 \cdot 10^{-2} \mu \text{Br}^-$ et $1,8 \cdot 10^{-2} \mu \text{Cl}^-$, sur des volumes de solution expérimentale de 1 cm^3 . Le dosage s'effectue en trois temps :

a) Réalisation d'un précipité d'argent de l'halogénure considéré.

b) Détermination du produit de solubilité.

c) Dosages.

C) L'étude des courbes théoriques de précipitation permet de concevoir une méthode basée sur les points de début de précipitation et les valeurs des produits de solubilité ou D.E.P. ; en effet, la précipitation commence brusquement déterminant un point très caractéristique dans la courbe de précipitation ; de plus, la masse du précipité est encore négligeable en ce point, la méthode est utilisable même en solution très diluée, et dans le cas de deux halogénures, elle permet de doser le plus insoluble pour des concentrations beaucoup plus grandes du deuxième halogénure ,

10

4

qui ne pourraient être encore acceptées dans une méthode classique. Cette méthode se prête aux dosages différentiels, relativement à une solution identique mais ne contenant pas d'halogénure. Cependant, cette technique demande d'opérer dans des conditions de précipitation toujours identiques, et de s'assurer préalablement que la précipitation s'effectue bien selon le même produit de solubilité. Les concentrations minima théoriquement dosables sont de 10^{-8} pour I^- , 10^{-6} pour Br^- et 10^{-5} pour Cl^- .

D) A côté des techniques par pAg^+ ou pX^- , l'étude d'une précipitation théorique a conduit également à des techniques par dAg , dans lesquelles l'électrode détermine les quantités non précipitées de l'ion argent ajouté en excès.

Cette technique est simple et très rapide ; elle permet d'effectuer le dosage sur un précipité obtenu à des températures différentes de celles du laboratoire, et cela sans complication technique ; elle est très sensible, mais elle demande, comme le groupe précédent, l'assurance que la précipitation s'effectue de manière idéale. Cette méthode peut utiliser le calcul mathématique qui sera facilité par l'emploi de graphiques, ou rester expérimentale. Dans les dosages précis, on tiendra compte des concentrations en X^- provenant de la dissociation de XAg .

E) Enfin, l'étude de l'évolution des potentiels, selon le point considéré de la courbe de précipitation, a montré qu'au point équivalent les potentiels étaient insensibles à l'agitation, observation qui, si elle se révélait généralisable, montrerait qu'il existe une méthode de dosage par E.S.P., faisant appel à un principe de détermination du point équivalent, entièrement indépendant de ceux mis en jeu dans les techniques des quatre groupes précédents.

F) On notera la possibilité d'un dosage après substitution à X , d'un halogénure en quantité équivalente, mais dont le produit de solubilité du sel d'argent est beaucoup plus faible (HEIICHUIRO HOZUMI). PETERS et LINGANE ont substitué au dosage direct de Cl^- , un dosage par retour de l'excès d'ions Ag^+ par I^- combiné à un calcul par produit de solubilité.

non graphique

G) Enfin, des techniques purement ~~mathématiques~~ permettent de relier directement les variations de potentiel à la position du point équivalent. Ces méthodes semblent devoir être moins riches en possibilité analytique que la plupart des méthodes précédentes.

CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA POTENTIOMETRIE.

L'élément fondamental des mesures de potentiel, est l'électrode, qui sera une électrode d'argent pur, immergée à l'extrémité d'un fil de platine ; elle sera entretenue par abrasion douce, ou renouvelée par électrolyse ou traitement chimique, avant chaque dosage de précision.

Si la solution est rendue acide par NO_3H , le pH de la solution sera supérieur au $\text{pH} = 1$; pour les autres acides, tant qu'ils sont utilisés à des concentrations courantes, il n'y aurait pas de possibilité d'une dissolution sensible de l'électrode.

L'électrode est plus sensible à l'agitation, quant au potentiel mesuré, en solution contenant un excès d'ions halogénures, que pour un excès d'ions argent ; cette influence est d'autant plus importante que le point du dosage considéré est plus éloigné du point équivalent. Les sels neutres, en concentration importante dans la solution, diminueraient l'importance de ce phénomène.

Il a été observé au cours du dosage I^- par Ag^+ , en solution très diluée, et malgré une évolution très importante des potentiels en chaque point de la courbe, qu'au point équivalent, le potentiel mesuré était insensible à l'agitation.

L'étude de l'électrolyse montre que l'électrode d'argent se met très rapidement en équilibre avec les ions Ag^+ de la solution, et par conséquent, une instabilité des potentiels ne pourra être expliquée que par une variation parallèle de concentration des ions Ag^+ de la solution.

Etant donné que le système oxydoréducteur $\text{Ag} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$, se trouve situé entre les deux systèmes oxydoréducteurs de l'eau, il a été montré que les potentiels mesurés doivent être supérieurs à $-250 \text{ mv/El. calomel}$, pour un $\text{pH} = 0$, à -392 mv pour $\text{pH} = 7$, mais demeurer inférieurs à $+1230 \text{ mv}$ au $\text{pH} = 0$ et à $+588 \text{ mv}$ pour le $\text{pH} = 7$, $+446 \text{ mv}$ au $\text{pH} = 14$. Les limites supérieures ne seront généralement pas gênantes, puisque, en solution normale d'ions Ag^+ , le potentiel n'est encore que de $+555 \text{ mv}$ à 25°C . (Ph # 6)

Une force ionique élevée abaisse de façon appréciable les potentiels mesurés, de plusieurs millivolts selon la force ionique.

La jonction entre demi-piles de mesure et demi-piles étalon sera faite par l'intermédiaire d'un pont salin de $\text{NO}_3\text{NH}_4\text{N}/10$ ou $\text{NO}_3\text{K N}/10$ gélifié à chaud par 3 % d'agar-agar ; des concentrations plus élevées donnent des potentiels de jonction plus faibles mais moins reproductibles.

Comme potentiel de jonction et force ionique peuvent tous deux introduire un décalage des potentiels, pour identifier le cas échéant la cause d'un tel décalage, on opérera soit dans une solution de faible force ionique, ou par contre, on distribuera dans l'ensemble des solutions, des deux demi-piles et du pont ionique, une même concentration totale d'ions monovalents de même mobilité électrophorétique.

L'extrémité du pont immergée dans la solution en titrage, sera de section capillaire, et 15 à 30 minutes seront nécessaires, dans le cas de dosages précis, avant de commencer le dosage, afin de laisser se stabiliser le potentiel de jonction.

Le potentiomètre utilisé ne devra pas dériver, et devra donner au moins le 1/10 de mv, les fils de connection seront blindés et mis à la terre, ainsi que le potentiomètre.

Un montage titrimétrique très simple permet d'effectuer d'excellents dosages : on veillera à ce qu'il soit facilement démontable, et qu'il assure une bonne agitation.

Les solutions seront délivrées à partir de pipettes et de micropipettes manipulées par aspiration et refoulement d'air.

On veillera aussi à ce que l'isothermie de l'ensemble du montage soit suffisant.

Quant aux techniques de dosages, elles peuvent être réparties en sept groupes ; le groupe le plus important, qui est celui des méthodes classiques, détermine le potentiel équivalent, soit à partir de la valeur théorique de ce potentiel ou de sa valeur déterminée par des expériences préalables, soit en déterminant la valeur maxima de la dérivée, la détermination de la valeur 0 pour la dérivée seconde, ou la valeur minima de l'inverse de la dérivée, soit directement à l'examen des chiffres expérimentaux, soit surtout par une méthode d'extrapolation graphique.

Chacune de ces techniques possède ses propres avantages et inconvénients, si bien qu'en dehors du cas où une seule d'entre elles sera satisfaisante, il est recommandé de les utiliser conjointement.

Le deuxième groupe de techniques est celui des dosages sur pente potentiométrique, D.S.P. ; sa grande sensibilité permettra le dosage aux grandes dilutions, alors que l'électrode en solution pure n'est plus d'un emploi sûr, et se prête bien aux dosages en série de microdoses.

Le troisième groupe, D.E.P., basé sur la détermination du point de début de précipitation et sur la connaissance de la valence des produits de solubilité, est, aux grandes dilutions, la plus sensible des techniques. D.E.P. est mis en oeuvre alors que

le précipité est encore insignifiant et dans le cas de deux halogénures, il est possible de doser l'halogénure le plus insoluble, alors que le précipité du deuxième est encore négligeable ; D.E.P. permet le dosage différentiel.

Le quatrième groupe, par pAg , pX^- , et surtout $dpAg$, cette dernière très rapide, est indiquée dans les dosages en série industriels ou biologiques.

Le cinquième groupe, E.S.P., basé sur l'influence minime de l'agitation sur les potentiels d'électrode au point équivalent, pourrait être la seule méthode utilisable lorsque les conditions de précipitation rendent les potentiels instables.

La possibilité de dosage après substitution d'halogènes à XAg plus insoluble a été indiqué.

Enfin, les méthodes purement ~~mathématiques~~ ^{non graphique}, sans tracé de graphique, sont utilisées directement pour le calcul des chiffres expérimentaux.

V°) P R E C I P I T A T I O N
=====

L'argentopotentiométrie est une technique de dosage juxtaposant potentiométrie et précipitation ; aussi, avant d'étudier les courbes des dosages expérimentaux, il faudra analyser les différents facteurs de formation et d'évolution des précipités ; un rappel des quatre étapes suivies par un précipité dans son évolution, servira de cadre à l'étude des précipitations réelles.

La précipitation matérialise la séparation par insolubilisation d'un élément ou d'un sel parvenu à saturation dans le solvant considéré.

Le début de la précipitation dépendant de la nucléation du précipité en germes de cristallisation, on donnera les facteurs qui conditionnent leur formation, à savoir, la solubilité du précipité et les conditions du dosage (température, vitesse d'addition des réactifs, vitesse d'agitation, nature du solvant).

Le développement de ces germes de cristallisation se fait aux dépens des éléments de la solution mère non encore précipités par extension spatiale du réseau cristallin, mais selon des modalités qui seront précisées. L'adsorption privilégiée de certains ions est à l'origine du phénomène colloïdal qui détermine, dans le temps, l'évolution des précipités. On rappellera la structure physique d'un précipité colloïdal (micelles et couches diffuses).

L'adsorption des ions sera étudiée en fonction de la surface du précipité, de la concentration des ions dans la solution mère, et de la température, ainsi que de la masse atomique des ions, de leurs valences et de l'insolubilité des combinaisons XAg formées ; on recherchera les conditions de milieu diminuant au maximum l'adsorption des ions X^- et Ag^+ sur les précipités XAg , ou celle des ions Ag^+ sur les protéines ; on comparera l'adsorption des ions X^- relativement à celle des ions Ag^+ ou de certains anions souvent utilisés comme adjuvant de la précipitation, par rapport à l'adsorption des ions X^- . On comparera l'adsorption des ions en solvant organique et en solvant aqueux.

La stabilité des micelles des suspensions colloïdales sera étudiée en fonction des facteurs de l'adsorption, des conditions de précipitation, et de l'éventuelle présence de polyélectrolytes colloïdaux (agar-agar...) et d'agents tensioactifs (anioniques ou cationiques).

L'étude du vieillissement spontané ou provoqué des suspensions colloïdales sera faite en fonction des facteurs conditionnant la stabilité des micelles, la constante diélectrique

des solvants et la force d'adsorption des ions, en fonction de la valence, de la masse atomique et des autres ions présents, de charges contraires ou de charges de même signe.

On montrera également l'influence de la dilution de la suspension colloïdale, de l'addition de micelles de charge contraire, d'adsorbants, d'agents tensioactifs.

La vitesse de coagulation des suspensions colloïdales sera étudiée, relativement aux concentrations ioniques, à la solubilité du précipité considéré, à la température, au solvant, à l'homogénéité des grains de précipité ; on sera amené à différencier le début et la fin de coagulation quant à leur mode d'évolution. On insistera sur l'influence de la vitesse d'agitation.

On donnera la définition de la peptisation des précipités coagulés.

La précipitation d'autres ions que ceux prévus pour les précipités, ou coprécipitation, sera étudiée en fonction de la charge du micelle coagulé, de la concentration dans la solution de l'ion considéré, de la température, du vieillissement préalable.

Finalement, on décrira la recristallisation du précipité, dernière étape de l'évolution d'un précipité ; on indiquera l'influence des facteurs temps, dispersion du précipité et température ; on notera que les cristaux peuvent subir des ruptures spontanées ; les précipités sont susceptibles d'évoluer même à sec.

On donnera les caractéristiques de l'adsorption secondaire et de la post-précipitation.

La parenté cristalline des différents halogénures d'argent les conduit à coprécipiter sous forme de cristaux mixtes, dans lesquels les différents X^- seront distribués de façon homogène ou hétérogène, au cours d'une précipitation progressive selon que le précipité sera ou non maintenu à l'état finement dispersé, colloïdal, ou en présence d'agents flocculants ; mais cette parenté entre les XAg n'évite pas certaines discordances dans les formes de cristallisation.

L'influence de la formation de complexes solubles sera étudiée quant à sa répercussion sur la précipitation et l'exactitude des dosages ; on montrera que ces phénomènes sont plus importants dans les solvants organiques. On verra que le nombre de complexes identifié est si grand, que leur existence a pu être mise en doute par des auteurs comme SCHULZ et TEZAK.

On envisagera l'influence du pH, dans l'oxydation spontanée des solutions d'halogénures alcalins, et la répercussion de l'utilisation des solutions ainsi modifiées sur la régularité des dosages.

On verra que les solutions NC_3Ag s'hydrolysent ; on appréciera l'amplitude de la diminution des solubilités des XAg , dans les solvants organiques, l'influence de la lumière sur la stabilité des précipités XAg , dans les solutions mères ou à sec.

LES ETAPES DE LA PRECIPITATION

Au point de vue analytique, la précipitation a pour but d'isoler un des éléments de la solution en titrage, en le rendant insoluble ; il se sépare ainsi à l'état pur, ou le plus généralement combiné à l'état de sel, sous la forme d'une phase solide ; mais alors que dans les techniques gravimétriques, on cherche à séparer cette phase insoluble, par filtration ou centrifugation, l'argentopotentiométrie, bien que précipitant les halogénures sous forme d'halogénures d'argent ne s'intéresse à cette précipitation que par la modification de la concentration en ions argent de la solution surnageante qu'elle entraîne : elle ne détermine donc les quantités d'halogénures ou d'ions argent initialement présentes que d'une façon indirecte, à partir de ces concentrations surnageantes en ions Ag^+ qu'elle mesure ; cependant, il est évident que l'argentopotentiométrie sera influencée par l'évolution de ce précipité.

Dans son évolution, le précipité passe par les quatre étapes classiques suivantes :

A) 1ère étape : La saturation en XAg n'est pas encore atteinte.

L'ion précipitant n'est pas encore ajouté en quantité suffisante pour que dans la réaction :



la concentration des molécules dissoutes, $[\text{XAg}]$, atteint la valeur de saturation, pour laquelle apparaît une phase insoluble de molécules XAg qui forment le précipité.

Dans cette première étape, si l'on fait abstraction des ions qui ne participent pas directement à la réaction de précipitation, la solution ne contiendra que des ions X^- , Ag^+ , et des molécules dissoutes $[\text{XAg}]$.

Tous ces éléments étant à l'état dissous, la solution ne présente pas encore de précipitation ; l'état ionique de la solution n'est pas le sujet de cette thèse et nous le supposons parfaitement connu.

B) 2ème étape : le précipité est à l'état colloïdal.

La saturation de la solution en molécules dissoutes d'halogénures d'argent est atteinte : le précipité forme de petites sphérules d'halogénures d'argent ; ces sphérules adsorbent à leur surface des ions de la solution ; selon que cette adsorption concerne plus les ions positifs que les ions négatifs, ou les ions



l'ion adsorbé est l'ion Ag^+

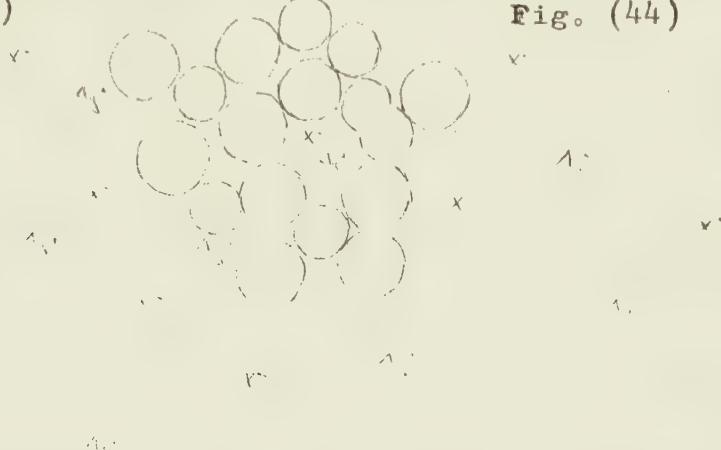
Fig. (43)



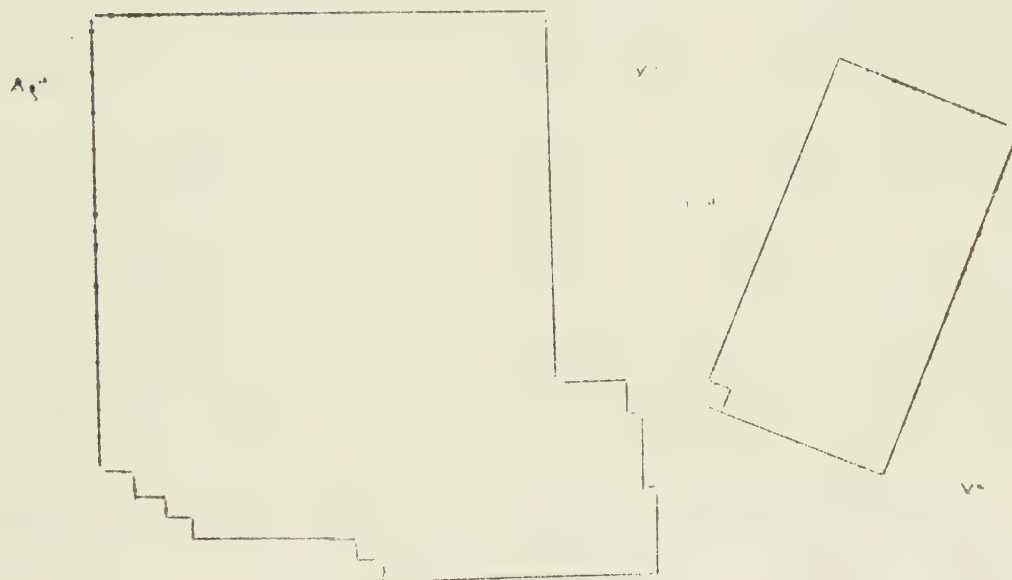
l'ion adsorbé est l'ion X^-

Fig. (44)

IIIème Etape de la précipitation



IIIème Etape de la précipitation
Fig. (45)



IVème Etape de la précipitation
Fig. (46)

négatifs que les ions positifs, tous ces sphérules se trouveront enveloppés d'une couche ionique positive dans le premier cas, négative dans le deuxième, les ions adsorbés pouvant être différents de ceux de la précipitation elle-même.

Pour des raisons d'électroneutralité de la solution, la couche ionique adsorbée maintient dans la solution, au voisinage de chaque micelle, des ions de signe contraire, qui constituent une couche diffuse, de charge opposée à celle acquise par le micelle ; chaque micelle se trouve donc entouré de deux couches ioniques, la première très dense puisque son épaisseur est celle des ions adsorbés, la deuxième restant dans son voisinage en auréole : une telle structure est représentée sur les schémas (43) et (44).

Comme dans la solution, les micelles portent tous une même charge, ils se repoussent par répulsion électrostatique ; comme ils sont de petite taille, le mouvement brownien les disperse dans l'ensemble de la solution ; la lumière qui tombe sur de telles solutions n'est pas arrêtée, mais sa trajectoire est modifiée par diffusion, de telle sorte que ces suspensions de micelles prennent un aspect laiteux caractéristique de l'état colloïdal.

L'état colloïdal est un phénomène physicochimique qui relève d'une étude particulière, étrangère à cette thèse ; par contre, les conditions de sa formation et de sa destruction est d'un grand intérêt dans la détermination des conditions de précipitation permettant les meilleurs dosages.

C) 3ème étape : floculation de la suspension colloïdale.

Le milieu de précipitation étant modifié par addition d'ions précipitants, ou le précipité évoluant de lui-même vers des structures moins stables, les micelles peuvent se trouver dépourvus de leur couche ionique protectrice et venir au contact les uns des autres et flocculer en un sédiment ; le liquide surnageant s'éclaircira, les micelles en coagulant peuvent entraîner avec eux, par occlusion, une partie des ions de la solution mère. fig. (45).

Cette floculation peut dissimuler au réactif de titrage, une partie des ions à doser, faussant les résultats, et modifiant la forme des courbes de précipitation.

D) 4ème étape : cristallisation du précipité.

Les particules les plus petites du précipité disparaissent par redissolution au profit des particules les plus grosses : ainsi se forment des cristaux caractérisés par leur distribution géométrique et spatiale des ions positifs et négatifs, Ag^+ et X^- .

La cristallisation n'a pas en argentopotentiométrie, l'importance qu'on lui connaît dans les dosages gravimétriques,

mais si elle libère des ions participant directement à la réaction de précipitation, elle pourra expliquer une évolution du potentiel de l'électrode immergée dans la solution mère du précipité. Fig.(46).

Les quatre étapes de la précipitation seront maintenant étudiées successivement.

A) PREMIERE ETAPE DE LA PRECIPITATION : NON SATURATION EN XAg .

Si l'on introduit progressivement des ions argent, Ag^+ , dans une solution d'ions halogénures, il se forme d'abord des molécules dissoutes d'halogénure d'argent, XAg ; le symbole, XAg , sera adopté pour représenter, qualitativement l'état dissous de l'élément considéré, et quantitativement sa concentration.

$|X^-|$, $|XAg|$, et $|Ag^+|$, sont reliés entre eux par la réaction d'équilibre :



et par la relation d'équilibre :

$$\frac{|X^-| \cdot |Ag^+|}{|XAg|} = K_{XAg} \quad (152)$$

K , étant la constante de dissociation de l'halogénure d'argent XAg considéré.

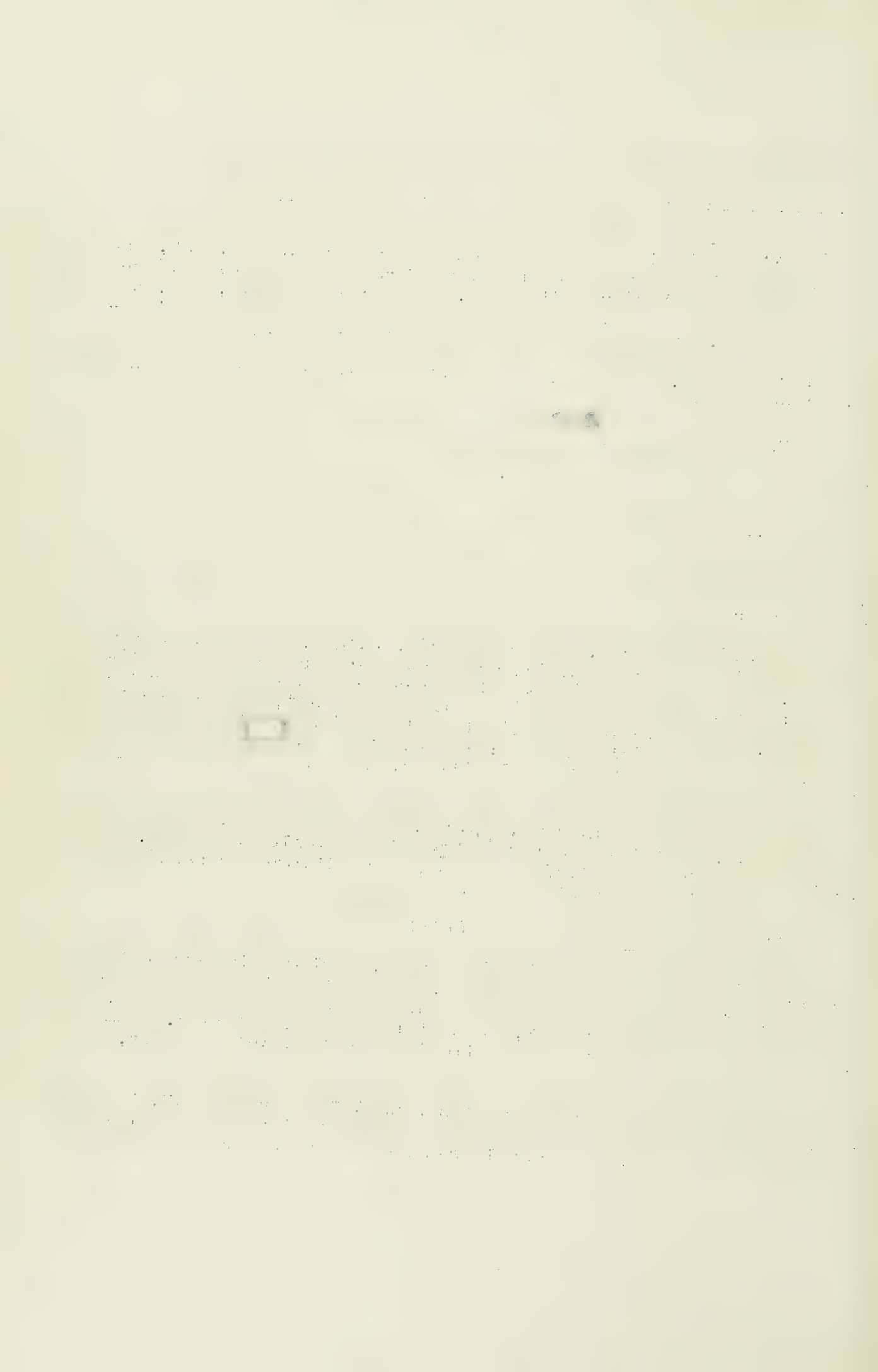
Que $|X^-|$ ou $|Ag^+|$, soit augmentés, $|XAg|$, dissous, devient plus concentré ; à une température donnée et pour un solvant déterminé, $|XAg|$ ne peut dépasser la concentration limite de saturation : toute addition supplémentaire d'ions Ag^+ , fait apparaître une phase insoluble de molécules d'halogénures d'argent XAg : on dit qu'il y a précipitation ; le symbole XAg sera utilisé pour représenter les molécules insolubilisés, mais non encore disposées en réseau cristallin.

A partir de cet instant, $|XAg|$, devient constant et le produit $K \cdot XAg$, peut être représenté par la nouvelle constante, P_{XAg} , produit de solubilité de l'halogénure d'argent considéré ; l'équation (152) pourra s'écrire :

$$|X^-| \cdot |Ag^+| = P_{XAg} \quad (153)$$

$|XAg|$, est une quantité très petite, négligeable devant les concentrations $|X^-|$ et $|Ag^+|$; aussi, tant qu'il n'y a pas précipitation, même si les halogénures sont en concentration élevée, la concentration en ions Ag^+ , augmentera dans la solution, comme si le seul phénomène était une dilution des ions Ag^+ titrants, dans la solution en titrage.

Inversement, si l'on dose les ions Ag^+ par un ion X^- , la concentration initiale des ions Ag^+ de la solution restera pratiquement constante, tant que la saturation en XAg ne sera pas atteinte.



Cependant, LIESER (266) a montré que même en solutions diluées en XNa, des quantités faibles mais mesurables de (XAg) non dissociées, sont présentes. Les constantes d'équilibre seraient en effet les suivantes :

$AgCl_{aq}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$ pour NaCl, 10^{-4} à 10^{-2} M
$AgBr_{aq}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ pour NaBr, 10^{-3} à 0.05 M
AgI_{aq}	$2,6 \cdot 10^{-7}$ pour NaI, 10^{-7} à 10^{-5} M

Dans un autre article (327), LIESER, donne comme constante de dissociation de $AgCl$, $5.0 \cdot 10^{-5}$, en solution NO_3Ag .

B) DEUXIEME ETAPE DE LA PRECIPITATION : ETAT COLLOIDAL.

L'adsorption des ions de la solution sur les particules naissantes du précipité, stabilise celui-ci à l'état colloïdal. Aussi, nous étudierons la naissance du précipité, sa première évolution, puis les phénomènes de surface qui conduisent à l'état colloïdal, dans lequel le précipité est sous forme de micelles ; on étudiera la structure de ces micelles, ainsi que les facteurs qui conditionnent leur stabilité.

GERMES DE CRISTALLISATION - POUVOIR ET VITESSE DE CRISTALLISATION.

KOICHI KOBAYASKI (48) observa pour le chlorure d'argent que les premiers cristaux apparaissent après une période d'induction, bien que les conditions théoriques de la précipitation soient réunies ; cette période de nucléation cesse avec le début de précipitation.

On peut se reporter aux expériences de DAVIES et JONES (236), étudiant la croissance des germes cristallins ajoutés à une solution sursaturée de $AgCl$; aucune nucléation ne peut plus se produire ensuite, après cette addition, et la croissance des germes commence sans période d'induction.

On imagine aisément, qu'en l'absence de microcristaux de chlorure d'argent, ou cristalloïdes, sur lesquels le précipité se condenserait, ces microcristaux étant les germes de cristallisation, rien ne prédispose plus telle molécule de chlorure d'argent $ClAg$ que telle autre, à jouer ce rôle : les combinaisons que ces molécules peuvent construire, se détruisent aussitôt, pour apparaître en d'autres points de la solution ; ces deux processus, combinaison-division, s'équilibrant rapidement, et la précipitation se trouve différée.

Selon SHEPPARD et LAIBERT (49), la précipitation se déroulerait selon les trois étapes suivantes :

1°) Nucléation de la phase insoluble, avec apparition des germes de cristallisation.

2°) Accroissement de ces germes de cristallisation qui forment des grains de précipité. De plus, les plus petits d'entre eux étant les plus solubles, du fait de l'existence d'un rapport surface/volume plus important, les gros grains de précipité se développent aux dépens des petits. Cette croissance des germes de cristallisation est rapide et conduit à la formation d'agrégats.

3°) Recristallisation de ces agrégats.

De même, selon JOHNSON et O'ROURKE (203), dans une étude cinétique de la formation d'un précipité de SO_4Ba , la période d'induction se diviserait en deux parties :

1°) Une période de nucléation assez longue, les quelques cristaux qui se forment s'accroissant si lentement qu'aucune précipitation ne peut apparaître ; cependant, à la fin de cette période, les cristaux les plus âgés atteignent une surface appréciable.

2°) Une période de croissance rapide de ces cristaux, par phénomène d'autoinduction, l'accroissement de la surface du cristal formé entraînant l'augmentation de la vitesse de croissance de ce cristal ; si bien que très brutalement cette croissance s'arrête car la concentration de la solution en ions capables de précipiter au niveau des cristaux devient très faible ; dès ce moment là, les cristaux les plus petits n'ont plus la possibilité de s'accroître sensiblement.

Puis, les cristaux les plus gros continuent à grossir (probablement aux dépens des plus petits,) entraînant la précipitation finale.

Ces deux auteurs ont montré par une étude mathématique, que pendant la période de croissance, le nombre des particules restait fixe.

La nucléation de la phase insoluble a été également étudiée par BOZIC TEZAK (50), qui montra que le nombre de germes de cristallisation qui apparaît, est fonction de la concentration du sel qui précipite :

1°) Si cette concentration est inférieure à 10 fois le produit de solubilité, les germes apparaissent en grand nombre.

2°) Si la concentration est supérieure à 10 fois le produit de solubilité, les germes sont moins nombreux, et les particules de précipité qui apparaissent sont beaucoup plus grosses.

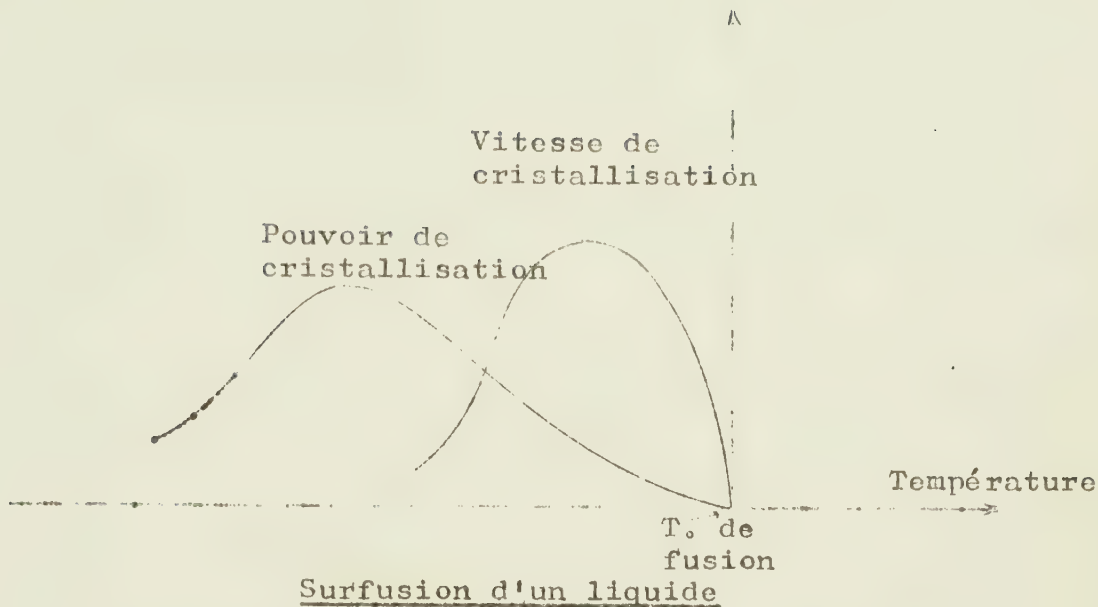


Fig. (47)

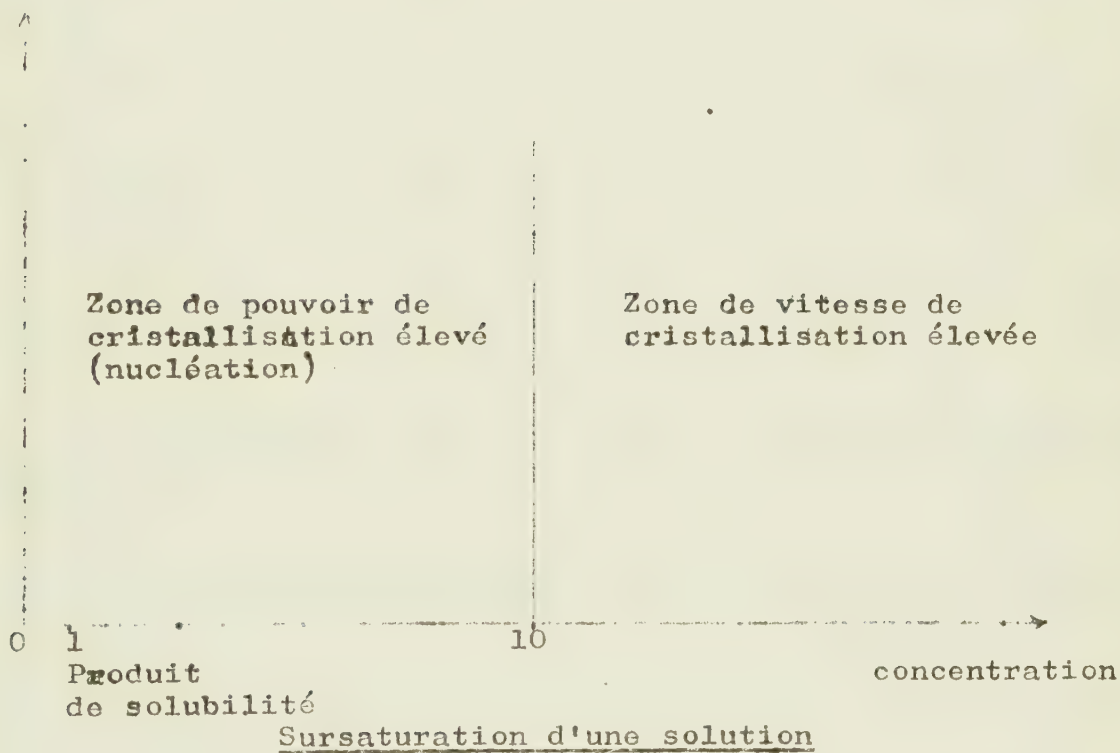


Fig. (48)

Un phénomène semblable se manifeste dans la sursaturation des liquides : pour les liquides, ce phénomène est expliqué par le pouvoir de cristallisation spontané et la vitesse de cristallisation; le pouvoir de cristallisation spontané étant défini par le nombre de germes de cristallisation apparaissant par seconde dans l'unité de volume du liquide, et la vitesse de cristallisation étant celle de la croissance des cristaux se formant sur ces germes ; pouvoir de cristallisation et vitesse de cristallisation sont indépendants entre eux, mais varient selon la température ; le pouvoir de cristallisation connaît son maximum pour un abaissement de température plus important que pour le maximum de la vitesse de cristallisation. Fig. (47).

Etant donné que pour la précipitation on observe, en fonction de la sursaturation, un phénomène semblable, la variable n'étant plus cette fois-ci la température, mais la concentration, on peut définir une zone de pouvoir de cristallisation élevé, en dessous de 10 fois la valeur du produit de solubilité, et une zone de vitesse de cristallisation élevée pour les valeurs supérieures, comme cela est schématisé sur la fig. (48). DAVIES et JONES (236) ont montré que cette vitesse de croissance d'un cristal en solution légèrement supersaturée et ensemencée en germes de cristallisation, dépendait de l'importance de cette supersaturation ; l'équation donnant la vitesse V , vitesse de cristallisation en fonction des quantités d'ions Ag^+ et Cl^- qui restent à déposer avant que l'équilibre ne soit atteint.

$$V = k \Delta^2$$

k étant une constante.

Notons que la température intervient cependant par l'intermédiaire de la valeur du produit de solubilité, lequel est l'un des facteurs importants des équilibres ioniques.

Selon HARTUNG et TILBUR (266) étudiant les vitesses de précipitation de I_2Pb , SO_4Pb ou de SO_4Ba , la nucléation des cristaux élémentaires est influencée par la température, la vitesse d'addition des deux solutions réagissantes, et le vieillissement.

1°) L'élévation de la température accroît la dimension des cristalloïtes qui sont moins nombreuses, et diminue leur homogénéité.

2°) En diminuant la vitesse d'addition de la solution réagissante, les cristalloïdes sont plus grands et plus homogènes.

3°) Le vieillissement avant déclenchement de la précipitation, conduit à une nucléation moins importante donc à un plus petit nombre de germes de cristallisation.

Mais la vitesse de cristallisation serait fonction de plusieurs facteurs ; c'est ainsi que MORIYAMA et UTSUNOMIYA (377) qui ont étudié la vitesse de décroissance des concentrations des

solutions supersaturées de SO_4Ca entre les températures de 20° et 35°C , après une nucléation spontanée, ont montré que cette vitesse était fonction du nombre de germes initiaux, de l'importance initiale de la supersaturation, et de la vitesse d'accroissement de la surface cristalline.

- Enseignement pratique. En menant très progressivement le début de la précipitation, afin de se placer dans la zone de pouvoir de cristallisation élevé et à basse température, le précipité obtenu sera, tout au moins initialement, un précipité fin et bien dispersé.

On doit noter cependant, qu'à des concentrations initiales élevées (HAILEY 236), les précipités finaux sont bien dispersés. On doit pouvoir rapporter ce phénomène non plus à une nucléation plus dense, mais à une modification des phénomènes de croissance cristalline.

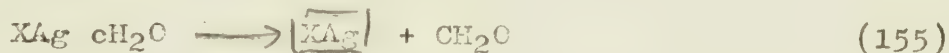
- Nucléation dans les solvants organiques. Le phénomène de nucléation de IAg a été étudié en solvant organique (éthanol) par JAYCOCK et MARFITT (346) ; la nucléation semble très rapide, car souvent, elle se produit pendant le mélange même des réactifs ; mais parfois, une période d'induction est observée suivie d'un accroissement rapide de la turbidité.

PROCESSUS DE FORMATION DES GERMES DE CRISTALLISATION.

Le mélange des ions X^- et Ag^+ conduit à la formation de molécules dissoutes d'halogénures d'argent, $[\text{XAg}]$; plus exactement, on devrait écrire $[\text{XAg}] \cdot \text{CH}_2\text{O}$, pour tenir compte des molécules d'eau associées, assurant la solubilité ; en tenant compte de ces molécules d'eau, la réaction de précipitation devient :



Quand la solution est saturée en molécules $\text{XAg} \cdot \text{CH}_2\text{O}$, un certain nombre des molécules hydratées d'halogénures d'argent se transforment en molécules insolubles $[\text{XAg}]$, qui sont les germes élémentaires de la cristallisation :

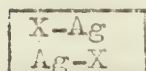
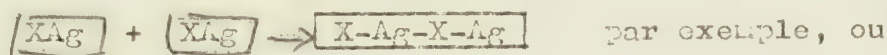


Cette réaction amène la fin de la sursaturation, plus ou moins rapidement ; en effet, ces molécules insolubles d'halogénures d'argent doivent s'associer pour donner naissance au précipité proprement dit ; or, la croissance des germes de cristallisation peut être retardée, la sursaturation se révélant très importante ; on en déduit qu'il doit exister, soit une instabilité de ces germes élémentaires, qui repassent en solution, soit une compétition entre ces germes dans leur croissance, sous forme de cristal.

Pour faire cesser cette sursaturation, on peut passer sans attendre à des concentrations plus importantes, afin d'augmenter la vitesse de cristallisation ; on peut aussi introduire dans la solution quelques parcelles infimes d'un précipité déjà évolué, et qui induisent alors immédiatement la précipitation.

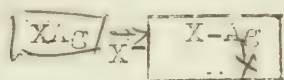
Quand $[XAg]$, germe élémentaire du précipité, est constitué, sa croissance peut être imaginée selon l'un des deux processus possible suivants :

1°) Par polymérisation de germes élémentaires XAg



la polymérisation se poursuivant par l'intermédiaire de X^- et de Ag^+ .

2°) Par adsorption des ions X^- et Ag^+ de la solution, sur XAg .



qui $+Ag^+$, pourrait donner par exemple

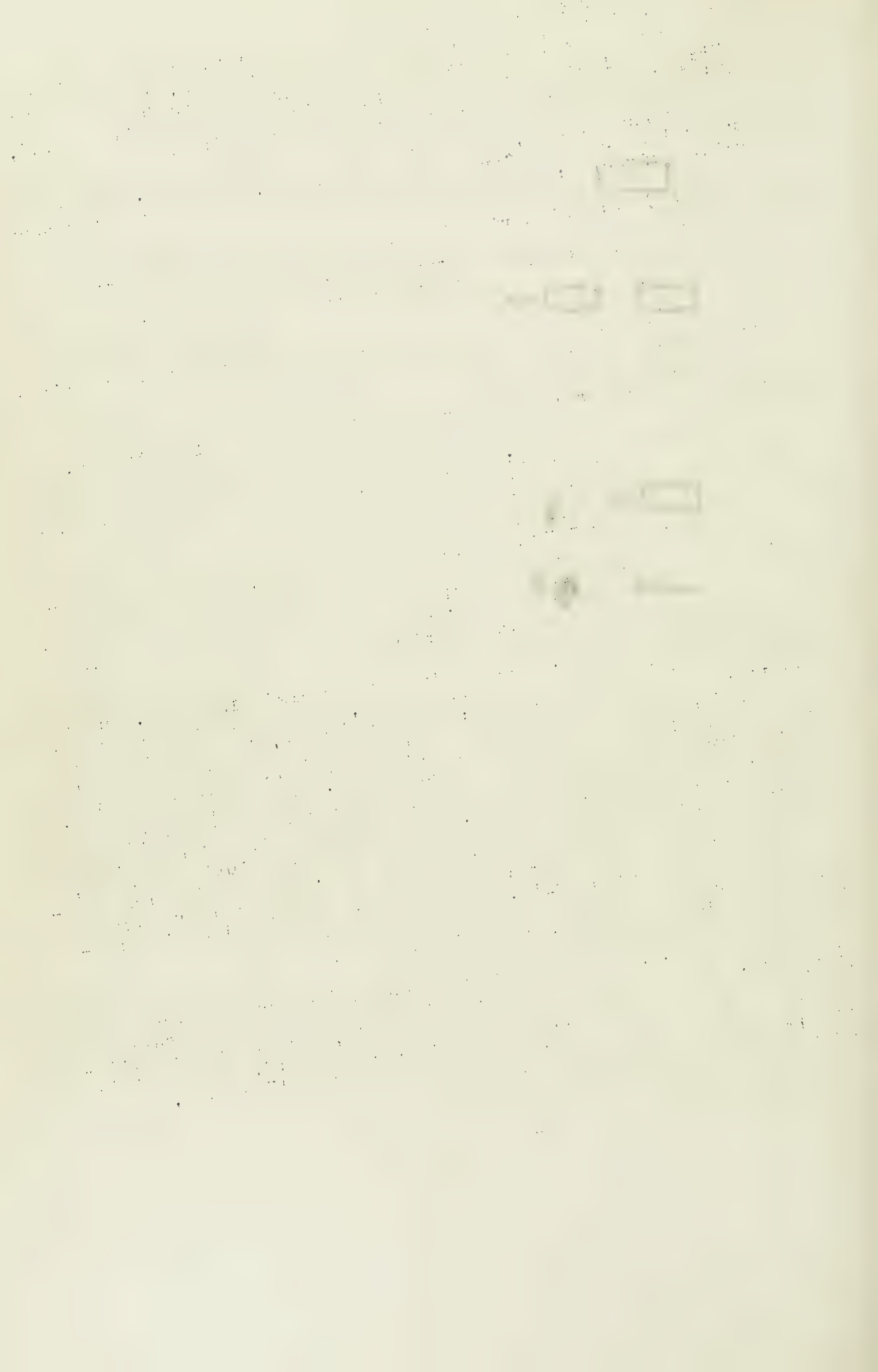


et ainsi de suite, avec une plus ou

moins grande probabilité de fixation de Ag^+ ou de X^- selon que la concentration de l'un ou de l'autre de ces ions sera relativement la plus importante dans la solution.

Or on sait, comme cela sera précisé plus loin, que les ions X^- et Ag^+ agissent indépendamment, et de manière différente sur l'évolution du précipité : par conséquent, la croissance du précipité s'effectue selon le deuxième processus décrit ci-dessus ; cette évolution présente la caractéristique d'être rapide. Une preuve directe peut être donnée du mode d'action différent de X^- par Ag , par les expériences de POLETITSKII et MURIN (144). Ces deux auteurs étudiant en effet, la vitesse de diffusion de Ag^+ et de Cl^- ou Br^- entre un précipité de XAg et une solution aqueuse, mesurèrent une vitesse de diffusion de Ag^+ , 1.000 fois plus grande que celle de Cl^- ou Br^- ; ce qui laisserait penser que Ag^+ se déplace par diffusion vraie, et X^- par l'intermédiaire d'un phénomène de recristallisation inhibé par adsorption de substances telles que les teintures, contrairement à Ag^+ .

De même, dans des expériences basées sur un principe différent, NANCOLLAS et DURDIE (314) étudiant la solubilisation de $ClAg$ en solution légèrement sous saturée, ont montré que l'influence de la nature de l'ion en excès, Ag^+ ou Cl^- , était reliée aux vitesses différentes d'adsorption des ions Cl^- et Ag^+ , ces derniers étant les plus mobiles.



Pour HOVE (253) et également pour FRIAUF (254), Ag^+ se déplace bien par migration

Egalement, LANGE (172), par une étude avec Ag^+ et Br^- radioactif, a montré que l'adsorption de Br^- dans une suspension de BrAg est très diminuée par l'adsorption d'une teinture, alors que celle de Ag^+ n'en est pas influencée.

Pour compléter ces observations, on notera que d'après MURIN (178), l'échange ionique des ions Ag^+ entre une solution de NO_3Ag et un précipité frais ou recristallisé AgBr ou AgCl , n'est pas influencé par des variations assez importantes de la concentration de NO_3Ag entre des valeurs aussi éloignées que 0,006 N et 0,23 N, ce qui est encore en concordance avec la théorie de diffusion contre celle de la recristallisation, dans le cas de Ag^+ .

Par contre, la précipitation étant facilement retardée par sursaturation, on pourrait penser que la précipitation débute selon un processus de polymérisation plus lent, car se réalisant entre partenaire $(\text{XAg})^n$, n étant quelconque.

BABCOK et FISCHER (287), ont révélé dans le cas de la précipitation de SO_4Ba , l'existence d'un effet de paroi sur les solutions précipitantes elles-mêmes, accélérant le vieillissement ultérieur du précipité de SO_4Ba , comme le révéleraient des mesures microscopiques et spectrophotométriques des dimensions des particules de SO_4Ba formées.

Cette influence ne s'exerce que sur les solutions Cl_2Ba et non SO_4Na_2 , donc sur le cation. Les solutions Cl_2Ba vieillissent si elles sont maintenues dans leur récipient ; ce vieillissement est accéléré par la filtration.

Pour ces auteurs, en présence de Cl_2Ba , les parois des récipients et les filtres libéreraient des germes de cristallisation actifs dans la précipitation de SO_4Ba .

On ne peut généraliser de ces expériences à la précipitation des halogénures d'argent, mais la possibilité d'un prévieillissement des solutions lors de leur stockage doit être connue.

TRANSFORMATION DU GERME EN CRISTAL.

Au départ de la condensation sur les germes de cristallisation, les particules ne semblent pas avoir de réelle structure cristalline.

BERESTNEVA et KARGIN (228), ont pu en effet observer au microscope électronique, la formation des particules colloïdales ; dans un premier temps, les particules formées sont sphériques ou

infectées ; puis avec le vieillissement, ces particules se brisent en particules plus nombreuses, mais de structure cristalline ; la rupture des particules se réalise parallèlement à une recristallisation.

Mais d'après CHATTERJEE (326), il faudrait distinguer la structure des sols fraîchement précipités et les sols agés. Ainsi, pour les sols IAg frais, les particules sont de 5,3 μ en moyenne ; leur dimension augmente avec l'âge mais sans signe de cristallisation ; pour les sols IAg agés, des particules de deux types sont déterminées :

1°) Celles de dimensions moyennes 16 μ , correspondant à IAg hexagonal.

2°) Celles de 21,5 μ en moyenne, mais de structure cubique.

Par conséquent, par vieillissement les sols IAg passent d'une structure amorphe à une structure cristalline mixte ; l'état colloïdal ne s'oppose donc pas à la cristallisation du précipité, mais celui-ci reste très divisé.

Du fait de la disposition spatiale des liaisons interatomiques au sein du précipité d'halogénure d'argent, les atomes d'halogène et d'argent sont distribués selon une structure géométrique définie ; cette structure se concrétise par la formation de cristaux d'halogénures d'argent. Pour indiquer que l'halogénure d'argent considéré est à l'état cristallin, nous adopterons le symbole XAg .

Or, la formation d'un halogénure d'argent est d'autant plus libératrice d'énergie, que le cristal qui en résulte a une structure plus voisine de sa structure idéale ; aussi, les cristaux formés au sein de la solution se reconstruisent d'eux-mêmes, de façon progressive, afin d'atteindre une plus grande perfection : le processus suivi, est celui d'une redissolution qui évolue parallèlement à une recristallisation des couches superficielles du précipité.

Ce phénomène de redissolution et recristallisation est mis en évidence par l'expérience de KOLTHOFF et YUTSY (47) : ils remarquèrent qu'un colorant, le violet laine, s'adsorbant sur le chlorure d'argent, empêche que des ions bromures, introduits dans la solution mère, ne pénètrent ensuite dans le précipité de chlorure d'argent, contrairement à ce qui se serait produit s'il avait été présent lors de la précipitation, ou en l'absence du colorant.

Le phénomène de redissolution-recristallisation, est lié à la composition des couches superficielles du précipité, et dépend de l'âge du précipité : si on étudie ce phénomène de redissolution-recristallisation en mesurant la solubilité du précipité qui vient d'être formé, on remarque que cette solubilité diminue rapidement avec le temps ; ainsi, MORG et KOLTHOFF (46) opérant sur du chromate de plomb, montrèrent que le précipité venant d'être formé, est 70 % plus soluble qu'après une attente de 20 minutes. Donc, la vitesse du phénomène de redissolution et recristallisation diminue rapidement en même temps que les cristaux de chromate de plomb se perfectionnent.

Ce phénomène de redissolution-recristallisation est important car le précipité à sa naissance étant très divisé, le rapport surface/volume est très élevé pour chacun des grains du précipité.

D'autre part, comme dans le cas des émulsions, ou pour des raisons de diminution de la tension superficielle, chaque globule tend à devenir de plus en plus volumineux, afin que ce rapport surface/volume aille en diminuant, la redissolution-recristallisation se fait aux dépens des grains de précipité les plus réduits : aussi, le précipité abandonné à lui-même, tend à donner des cristaux de plus en plus parfaits et de plus en plus gros.

L'évolution du précipité ne dépend pas uniquement du phénomène de redissolution-recristallisation : sur la surface du précipité, de nombreux ions de la solution peuvent être retenus par adsorption ; pour chacun de ces ions, l'importance de cette adsorption dépendra de sa concentration dans la solution, de son pouvoir d'adsorption spécifique pour le précipité considéré, ainsi que de la nature et de la concentration des autres ions présents dans la solution ; il en résultera, souvent, que les ions adsorbés seront en prédominance de charge positive ou de charge négative : dans ces conditions, tous les grains de précipité se trouvant enveloppés de charges électrostatiques de même signe ; ces charges de même signe se repoussent et les grains de précipité restent isolés dans la solution sans pouvoir entrer en contact.

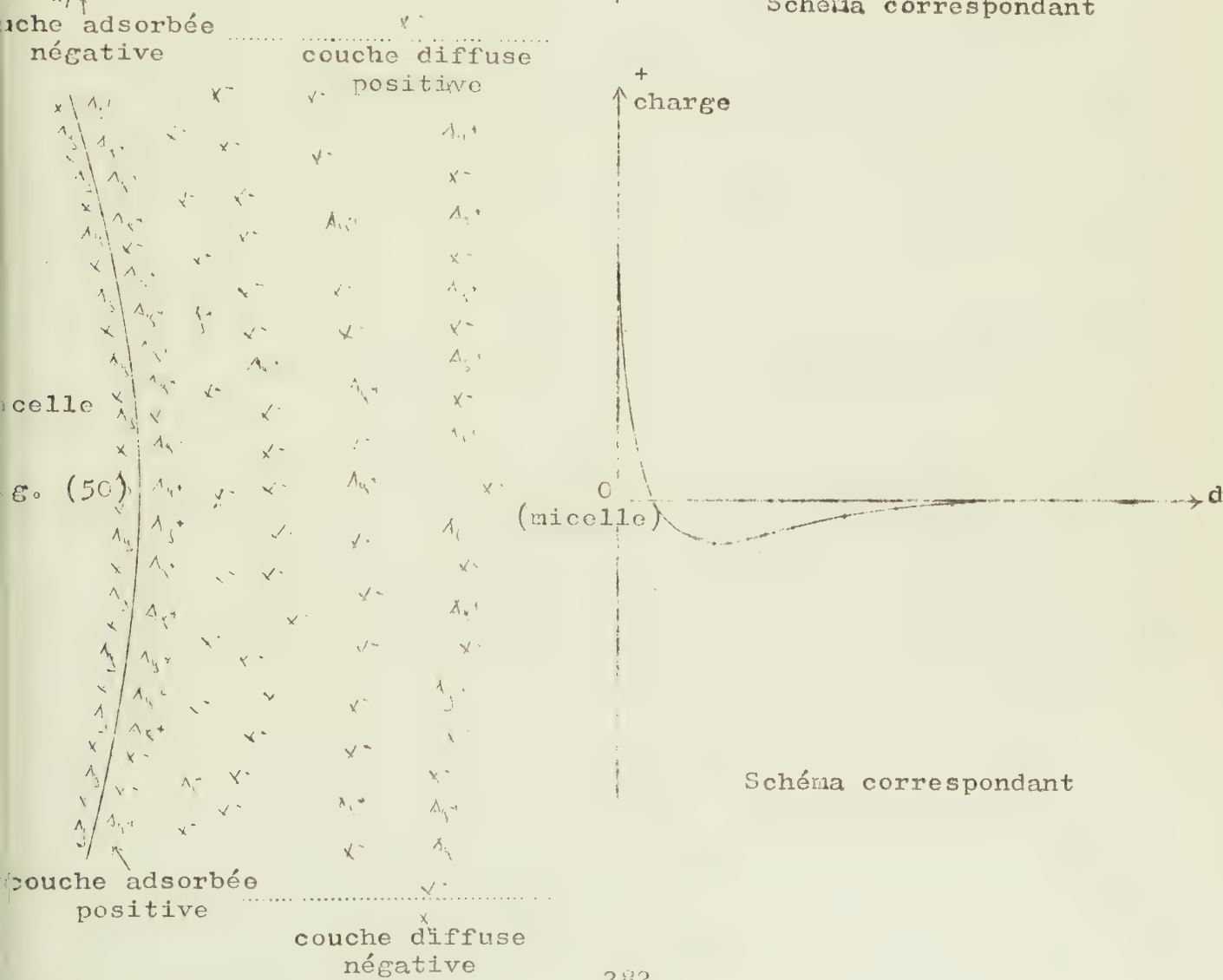
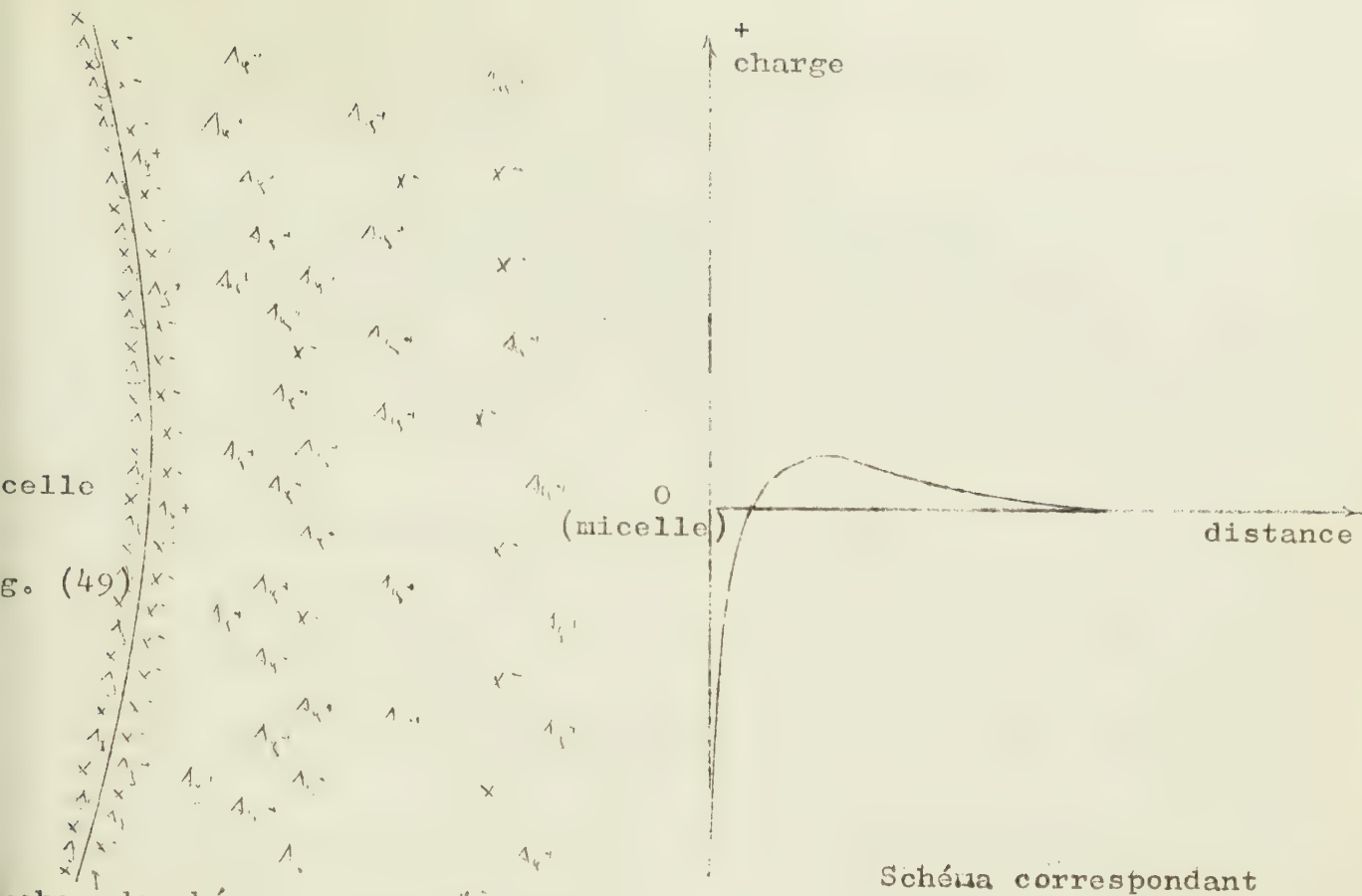
Ces particules resteront donc dispersées en petits grains généralement sphériques, selon BURTON (64) ; elles seront sensibles au mouvement brownien qui les disperse dans l'ensemble de la solution ; la solution acquiert ainsi un aspect laiteux caractéristique, car elle disperse la lumière : le précipité formé de micelles, grains de précipité tous de même charge, est dit se trouver à l'état colloïdal.

Sous l'action de la pesanteur, une certaine sédimentation des micelles est possible, avec clarification de la solution, mais une simple agitation homogénéise à nouveau toute la solution.

STRUCTURE DES MICELLES.

Les micelles sont enveloppées de deux couches ioniques, l'une adsorbée, l'autre diffuse dans la solution. Si la couche adsorbée ne requiert pas d'explication complémentaire, il y a lieu par contre de préciser l'origine et les principales caractéristiques de la couche diffuse.

Du fait de leur adsorption, les ions adsorbés perdent une partie de leur force d'attraction sur les ions de charge contraire restés en solution ; REINDERS (65), reprenant la théorie de GOUY, savant lyonnais, pense que les ions qui ont une charge opposée à la charge des micelles, entourent celui-ci à des concentrations décroissant rapidement avec l'éloignement de la zone considérée,



par rapport au micelle : si la couche adsorbée est très dense, son épaisseur étant celle d'un ion, la couche qui enveloppe le micelle est au contraire très diffuse.

Sur les fig. (49) et (50), sont représentées une partie de la paroi du micelle et la solution avoisinante ; à chaque figure, correspond un graphique donnant qualitativement la variation de la charge de la solution depuis la paroi du micelle, cette charge en chacun des points considéré résultant de l'action conjointe des ions positifs et négatifs ; cette charge tend évidemment vers zéro avec d , distance au micelle, croissant, afin qu'à partir d'une certaine distance du micelle, l'électroneutralité de la solution soit à nouveau retrouvée.

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LES MICELLES.

D'après DOBRY et DUCLAUX (261), si l'on dilue les suspensions colloïdales, les ions non adsorbés et équilibrant la charge des micelles, voient leur vitesse de diffusion et leur coefficient d'activité s'accroître et atteindre les valeurs que caractérisent ces ions dans leurs solutions salines habituelles ; si bien que l'on peut assimiler la particule colloïdale, à une molécule dissoute partiellement dissociée.

ACTION DE SURFACE ENTRE LE PRECIPITE ET LA SOLUTION.

Cette interaction dépend à la fois, du solide et de la solution qui est à son contact ; une comparaison heureuse a été donnée de ce phénomène par RIJAN, HARKINS et GANS (52) : "un grand nombre de changements continuels y prennent place... (à la surface des suspensions des particules solides dans les liquides) ; à la surface, le libre désordre du liquide, vient au contact du solide, qui le contraint à la régularité. Les deux phases se rencontrent, interchangent leurs existences, et exercent des influences mutuelles, exactement comme la terre et la mer s'immiscent et s'influencent réciproquement".

Dans le cas des micelles, surface du solide et solution, sont en compétition pour les ions présents, car l'adsorption des ions sur le micelle est un phénomène d'équilibre réversible à tout instant.

D'après DAVIDS et JONES (236), le passage des ions entre la solution et le réseau cristallin, se fait en deux temps, car les ions de la solution sont hydratés ; au contact du précipité de ClAg , il y aurait formation d'une monocouche d'ions hydratés adsorbés ; puis l'incorporation de AgCl dans le précipité se produirait par la deshydratation simultanée d'une paire d'ions Ag^+ et Cl^- ; cette deuxième phase ne se produirait que si certaines conditions sont réunies, et contrôlerait la vitesse de cristallisation.

Inversement, d'après DAVIES et NANCOLLES (237), la redissolution du cristal se ferait à travers la transformation d'atomes du réseau cristallin en éléments de la monocouche hydratée.

De ces observations de DAVIES et collaborateurs, on rapprochera celles de GORSKI (304) qui a étudié l'adsorption des anions halogénures, par chromatographie sur AgCl précipité en excès d'ions Ag^+ ; d'après cet auteur, trois espèces d'adsorption sur AgCl peuvent être observées :

1°) Adsorption par échange avec le réseau AgCl, des anions I^- , Br^- et Cl^- .

2°) Adsorption chimique sans changement de couleur.

3°) Adsorption chimique avec changement de couleur, cette couleur étant celle du sel d'halogénure d'argent formé.

L'adsorption avant deshydratation pourrait correspondre au deuxième cas de GORSKI.

Cette adsorption des ions est un phénomène ordonné, qui s'effectue sur les réseaux ioniques du cristal, le cristal prolongeant dans l'espace sa propre structure, en accroissant son volume, phénomène qui paraît évoquer une vie de ce cristal. En réalité, d'après GYULAI et BIELECK (311), il existerait entre le cristal et la solution, une couche de transition, comportant à la fois des ions et des molécules d'eau, disposés selon une structure prolongeant la structure cristalline. La croissance du cristal se ferait par élimination de l'eau incorporée dans les couches profondes de la zone de transition. Cette conception rejoint celle de DAVIES et JONES.

DOMOKOS et HALICSKO (310); ont mesuré la distribution des concentrations autour des cristaux en croissance, par une méthode de contraste de phase et ont déduit que cette zone de transition mesurait 50 à 70 μ d'épaisseur.

D'après HAHN et IMRE, (53), l'adsorption des ions d'une charge déterminée, prend bien place sur les réseaux cristallins au niveau des ions qui ont une charge qui leur est opposée. Ils notent que l'adsorption des ions X^- et Ag^+ s'effectue de manière sensiblement indépendante, malgré l'attraction mutuelle des charges positives et négatives, et que le précipité acquiert une prédominance d'ions positifs ou négatifs, selon que la solution mère contient un excès d'ions adsorbables, ions positifs tels que Ag^+ , ou négatifs tels que X^- .

Les différents halogénures à toutes les températures, suivent une même loi d'adsorption, comme le montrent les expériences de L. de BROUCKERE (54) sur un précipité de phosphate de baryum : la couche d'ions adsorbés est monomoléculaire ; nous suppose-

rons qu'il en aurait été de même si les expériences avaient pu être réalisées sur un précipité d'halogénure d'argent.

L. de BROUCKERE (55) donne une formule valable pour l'adsorption de KCl, KI, Cl₂, Cu :

$$x = \frac{S \sqrt{RT}}{2 \pi N M} \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \quad (C.) \quad (156)$$

dans cette équation, x = nombre de molécules-gramme adsorbées par gramme de substance adsorbante.

S = surface du précipité

M = anion-gramme de l'halogénure considéré

C = concentration dans la solution mère à l'équilibre.

γ = coefficient d'activité dans la solution

α_A = fraction de collisions de l'ion et du solide se terminant dans l'unité de temps par l'adsorption.

α_B = fraction d'ions adsorbés retournant en solution dans l'unité de temps.

D'après cette équation, et pour un même poids de précipité, le nombre de molécules-gramme adsorbées augmente proportionnellement :

1°) à la surface du précipité.

2°) à l'activité de l'électrolyte, donc à sa concentration.

Notons que si la quantité d'ions adsorbés augmente avec la concentration dans la solution des ions considérés, en pourcentage, elle diminuerait avec la concentration, d'après CANALS, MARIGNAN et CORDIER (182), et l'action perturbatrice de l'adsorption sera plus importante aux faibles concentrations.

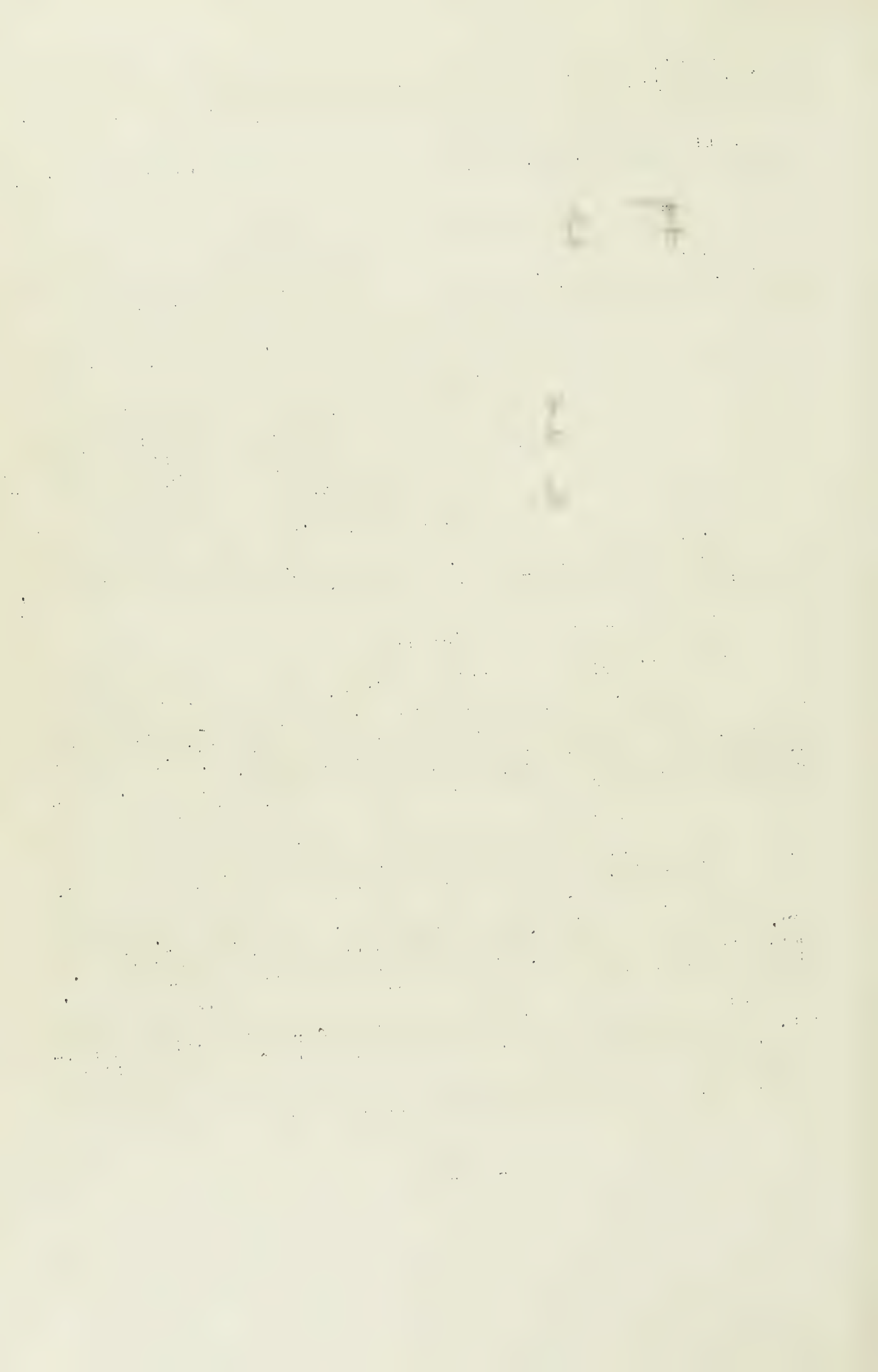
3°) à la racine carrée de la température.

Cette action de la température est confirmée en particulier par CANALS, MARIGNAN et CORDIER (171).

Par conséquent, afin de diminuer l'influence de l'adsorption, on opérera autant que possible sur des solutions diluées, à température peu élevée, et on laissera évoluer les précipités, afin que leur surface puisse se réduire et se stabiliser.

Mais le phénomène d'adsorption doit être généralisé au solvant, aux molécules neutres, aux complexes et même aux micelles présents.

Ainsi, L. de BROUCKERE (56) tenant compte de l'adsorption



des molécules d'eau qui est le solvant le plus habituel, montre que le rapport KCl/H_2O , dans le film adsorbé, est plus élevé qu'au sein de la solution, ce qui est normal ; ce rapport KCl/H_2O augmente avec la température, car l'adsorption de KCl est moins exothermique que celle de l'eau.

Mais l'eau amène avec elle les ions H^+ et OH^- ; ces ions en s'adsorbant, entrent en compétition avec les ions X^- et Ag^+ de la solution ; aussi SCHONFELD et BRODA (141) purent montrer qu'en pH acide, l'adsorption des cations est diminuée ; pour diminuer l'adsorption des ions Ag^+ , il est donc recommandé d'effectuer les dosages en milieu de réaction acide.

L'adsorption se produit aussi en solvant non aqueux. Ainsi ASTAKOV et SUZDAL'TZEVA (140) ont étudié l'adsorption de Br^- en excès sur des sols $BrAg$, en particulier dans l'éthanol ou le méthanol ; cette adsorption augmente en fonction de la concentration totale de l'électrolyte. Mais cette adsorption est moins importante qu'en solvant aqueux, puisque pour $Br^- = 4.10^{-5}$ moles/litre, la couche adsorbée n'est que 1 % d'une couche unimoléculaire à saturation.

Les molécules neutres, les complexes sont aussi adsorbés, L. de BROUCKERE (58), ainsi que les micelles (56), encore plus fortement que les ions : l'adsorption intéresse donc tous les composants de la solution, même insolubilisés.

Même les protéines perturbent les dosages argentopotentiométriques beaucoup plus par adsorption des électrolytes que par combinaison chimique. Ainsi HEYMANN (136) a montré que la réaction de KCl , HCl , Cu , Cl_2 , NO_3Ag , sur l'albumine d'oeuf ou sur la gélatine était du type adsorption. Mais ZINTS et BETZ (137) ont montré qu'il suffisait de coaguler l'albumine avec de l'acide picrique ou PO_4H_2K , ou d'opérer en présence de SO_4H_2 dilué pour que Cl^- , en particulier, puisse être dosé normalement. (voir également TREMBLAY (138) et LIEBERT (139)).

Aussi, afin de faciliter l'observation et le raisonnement, il est recommandé d'effectuer les dosages dans des milieux de composition aussi simple que possible, et de ne faire varier à la fois qu'un minimum de facteurs de la précipitation.

En ne faisant varier qu'un seul des éléments de la précipitation, on pourrait étudier l'influence sur l'adsorption de la masse atomique des ions, de la solubilité de la combinaison formée, de la valence ; finalement, il devient possible de comparer l'adsorption relative des cations, et même de comparer l'adsorption des anions à celle des cations : cette dernière étude montrera que le point isoélectrique des halogénures d'argent ne peut être confondu avec le point équivalent.

1°) INFLUENCE DE LA MASSE ATOMIQUE.

Pour les cations, LOCHS et LACHMAN (57) indiquent un pouvoir d'adsorption croissant, pour les métaux alcalins, du lithium au caesium, pour les alcalinotérreux du magnésium au radium, car la chaleur d'hydratation de l'ion diminuant avec la croissance du poids atomique, il en résulte que l'adsorption est facilitée comme la masse atomique s'élève.

Pour les anions, selon L. de BROUCKERE (58) dans le cas des halogénures alcalins également, l'adsorption des halogénures augmente avec le poids atomique de l'halogène considéré.

2°) INFLUENCE DE L'INSOLUBILITE DES COMBINAISONS FORMEES.

Si l'électrolyte adsorbé participe directement à la précipitation, la quantité adsorbée de cette électrolyte augmente avec l'insolubilité de la combinaison que cette électrolyte forme en précipitant, d'après L. de BROUCKERE (56) ; ainsi, sur un précipité d'halogénure d'argent l'adsorption des iodures est plus forte que celle des bromures, et l'adsorption de ceux-ci, que celle des chlorures.

3°) INFLUENCE DES VALENCES.

Plus la charge de l'ion est élevée, plus il est facilement adsorbé, K. CH. SEN (183).

4°) ADSORPTION COMPAREE DES CATIONS.

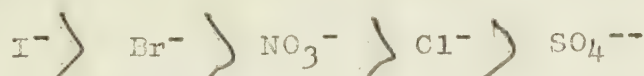
Si l'on classe les cations selon un ordre d'adsorption décroissant, on établit sur l'iodure d'argent, et selon MURKHERJEE et KUNDU (59), la série suivante :



On remarquera que Al^{+++} , malgré ses trois valences, ne peut déplacer Ag^+ , à moins peut-être d'un grand excès ; cela est dû à la solidité de la liaison $\text{Ag} - \text{X}$, à la surface d'un précipité d'iodure d'argent ; ce phénomène doit être moins net sur un précipité BrAg , et surtout sur un de ClAg .

5°) ADSORPTION COMPAREE DES ANIONS.

Toujours d'après MURKHERJEE et KUNDU (59), on aurait sur l'iodure d'argent, la série suivante :



On notera que l'ion NO_3^- est d'une façon assez surprenante, plus adsorbable que l'ion Cl^- , d'où un intérêt d'utiliser les nitrates alcalins comme adjuvant favorable du dosage des chlorures,

à moins que NO_3^- fixé, ne puisse passer pour du Cl^- précipité.

Il a été en effet remarqué, dans des dosages expérimentaux des chlorures, que les quantités d'ions NO_3 , considérables par rapport aux quantités initiales d'ions Cl^- , conduisent à des dosages par excès de l'ion Cl^- : l'adsorption importante des nitrates peut apporter une explication à ce phénomène.

Par contre, l'addition de nitrate, doit être inefficace, quant à l'adsorption, dans les dosages des iodures et des bromures. Quant à l'ion SO_4^{--} , il est déplacé par les différents halogénures.

On peut citer une autre série donnée par MURKHERJEE, BASU et ASOKE MURKHERJEE (60), qui est valable aussi bien pour IAg , BrAg ou ClAg :

BENZOATE > NITRITE > ACETATE > BROMATE > NITRATE

à l'exception des bromates, cet ordre est celui des solubilités croissantes.

Nous donnerons encore la série de BECKLY et TAYLOR (61).

BENZOATE > ACETATE > NITRITE > BROMATE > NAPHTHALENE SULFONATE >
NITRATE > CHLORATE > ETHYLSULFONATE > PERCHLORATE

Bien que cet ordre ne soit pas exactement l'ordre inverse des solubilités croissantes, les combinaisons les moins solubles donnent d'une manière générale les plus fortes adsorptions, et inversement.

6°) ADSORPTION COMPAREE DES ANIONS ET DES CATIONS.

En comparant sur des précipités d'halogénures d'argent, l'adsorption de Cl^- , Br^- , I^- et Ag^+ , MURKHERJEE et collaborateur (60) montrèrent que pour des concentrations comparables, les ions halogénures sont plus adsorbés que l'ion Ag^+ : il s'en suit que des micelles pures de ClAg , BrAg ou IAg , ont dans l'eau des charges négatives, la solution acquérant un excès d'ions Ag^+ ; aussi, au cours du dosage argentopotentiométrique des halogénures, on doit prévoir la possibilité de perturbations dans les courbes de précipitation, le point isoélectrique caractérisé par l'égalisation des charges positives et négatives, adsorbées sur les micelles, n'étant pas superposable au point équivalent caractérisé par une équivalence des concentrations en halogénure et ion argent de la solution, et une élévation maxima du potentiel en ce point, pour d'identiques quantités d'ions argent ajoutés : au point isoélectrique, les micelles connaissent une stabilité minima avec tendance à la floculation du précipité et à son remaniement : ce remaniement doit pouvoir, tout au moins pour les halogénures dont les deux points isoélectriques et équivalents sont très nettement différenciés, provoquer une évolution limitée du potentiel perturbant la forme de la courbe de précipitation à l'approche du point équivalent.

Point isoélectrique et point équivalent, sont nettement différenciés dans le cas des ions iodures, ils sont voisins dans le cas des bromures, et pratiquement confondus dans le cas des chlorures :

a) Localisation du point isoélectrique dans le cas de IAg.

KOLTHOFF et LINGANE (21) en accord avec d'autres auteurs tels que LANGE et CRANE (62), localisent le point isoélectrique de l'iodure d'argent fraîchement précipité, pour $\text{Ag}^+ = 10^{-6}$ ou $\text{pAg} = 6$ en utilisant une échelle logarithmique (ainsi qu'il est fait usage pour les acidités des solutions avec le pH) ; au point équivalent on aurait :

$$\text{pAg}^+ = \text{pI}^- = 7,83.$$

Par conséquent, le point isoélectrique sera localisable à une concentration en ions Ag^+ ^{supérieure} à celle du point équivalent.

Expérimentalement, nous constaterons que pour les solutions pures d'iodure à concentration élevée, il existe un dédoublement du point équivalent que l'on peut relier à ce phénomène.

b) Localisation du point isoélectrique pour BrAg.

D'après BASINKI (63), si l'on additionne à une suspension de micelles de bromures d'argent, une solution de NO_3Ag , on localise un point d'inflexion à $2,4 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme par litre, tandis que d'après le produit de solubilité, il aurait du produire à $6,7 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme par litre.

c) Le point isoélectrique dans le cas de ClAg.

Comme ClAg est le plus soluble des trois halogénures d'argent, il est difficile de séparer de manière significative, le point isoélectrique et le point équivalent ; mais étant donné que des micelles de ClAg placés dans l'eau pure deviennent négatifs, il s'en suit que le point isoélectrique et le point équivalent ne sont certainement pas confondus et que l'ion Cl^- est plus adsorbé que l'ion Ag^+ .

7°) ACTION ANTAGONISTE OU COMPLEMENTAIRE DANS L'ADSORPTION IONIQUE.

D'après BOYER et POURADIER (303), étudiant les phénomènes d'adsorption sur BrAg, en présence d'un excès d'ions Br^- en surface du précipité, l'adsorption des ions K^+ et Cd^{++} est deux fois plus importante qu'en excès d'ions Ag^+ . Mais il semble que selon le cas, les ions K^+ et Cd^{++} sont des ions d'électroneutralité (le précipité a une charge < 0), ou sont des ions adsorbés sur le réseau cristallin (le précipité a une charge > 0).

• probablement

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the center of the page, possibly a section header.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text in the lower section of the page.

Handwritten text at the bottom of the page.

Handwritten text at the bottom of the page.

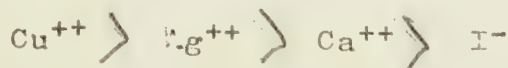
Handwritten text in the bottom center of the page.

Handwritten text in the bottom right corner of the page.

Dans ce dernier cas, il y a antagonisme avec les charges positives Ag^+ dont l'adsorption est préférentielle.

8°) INFLUENCE DU SOLVANT.

La nature du solvant modifie l'adsorption des ions ; ainsi d'après STRASHESKO (165), les métaux lourds sont plus adsorbés dans des solvants non aqueux ; par ordre décroissant, il donne la série suivante :



avec les sels CuCl_2 , HgCl_2 , CaCl_2 et IK .

D'autre part, il n'y aurait pas de relation inverse entre la solubilité des électrolytes dans le solvant considéré et l'importance de l'adsorption dans ce solvant.

FACTEURS DE STABILITE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES.

Les forces d'adsorption qui déterminent l'existence des micelles sont également celles qui conditionnent leur stabilité : mais l'adsorption est envisagée non plus sous l'aspect dynamique, mais après stabilisation, l'équilibre des micelles devenant un phénomène statique.

Cette stabilité des micelles dépend de la charge portée par celui-ci, de la nature de l'ion adsorbé, de la température, de la dispersion de la couche ionique diffuse qui entoure le micelle, et des conditions dans lesquelles s'est effectuée la précipitation.

1°) Importance de la charge portée par le micelle.

L'importance de ce facteur est évidente puisqu'il est à l'origine de la dispersion, au sein de la solution, du précipité sous forme de micelles ; cette charge croît avec la concentration des ions identiques à ceux adsorbés et restés en solution : par conséquent, plus la concentration de ces ions sera élevée, plus l'état colloïdal sera stable. Cependant, cette concentration ne doit pas dépasser certaines limites, car elle peut devenir, au contraire, un facteur de floculation, comme cela sera montré plus loin.

2°) Influence de la nature de l'ion adsorbé.

Comme la force d'adsorption est caractéristique de l'ion adsorbé, nous rappellerons la série $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Ag}^+$, vue précédemment, et par conséquent, pour des concentrations égales en solution, la stabilité des micelles stabilisés par l'un des quatre ions de cette série, ira en décroissant de I^- à Ag^+ .

Ce qui est vrai pour ces ions, le sera très probablement aussi pour toute autre série d'ions adsorbés.

3°) Influence de la température.

La solubilité des halogénures d'argent augmentant avec la température, celle-ci est donc un des facteurs conditionnant la stabilité des sols. C'est ainsi que DETELIC et TEZAK (298) ont montré que la zone de stabilité disparaît aux températures élevées, pour BrAg, en particulier. Dans ce cas, la floculation pourra se produire très rapidement, dès le début du dosage X^- par Ag^+ ou inversement.

4°) Rôle des facteurs de dispersion de la couche ionique diffuse.

L'interaction de la couche ionique adsorbée et de la couche ionique diffuse autour du micelle, et de charge opposée, peut être ramenée aux forces qui lient une charge positive à une charge négative, au sein d'un liquide dont la constante diélectrique est .

Le champ électrique, H , que chaque ion crée autour de lui, est donné par la formule :

$$H = \frac{1}{\epsilon} \frac{e}{p^2} \quad (157) \quad \text{ou } p = \text{rayon de l'ion considéré}$$

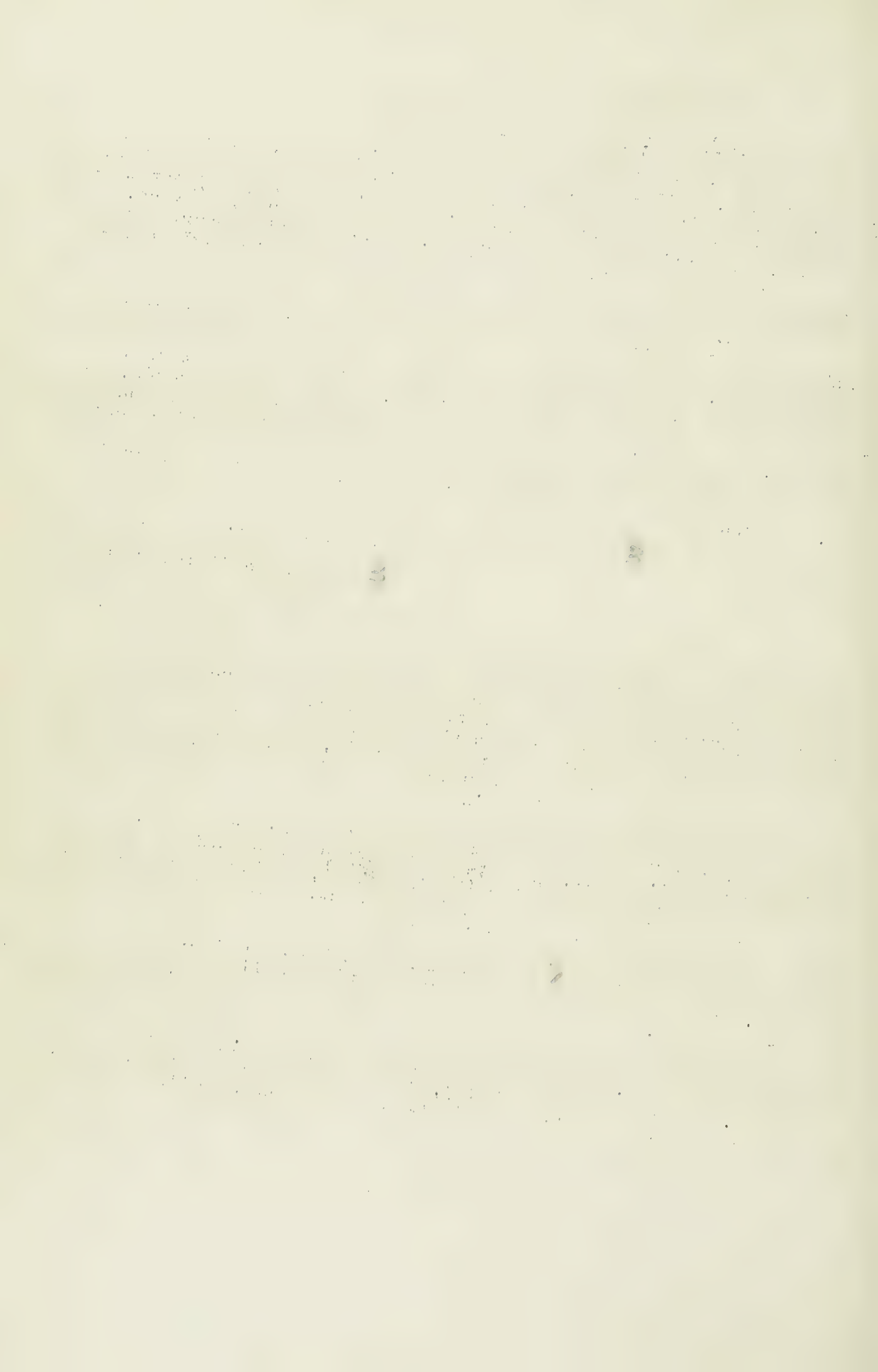
ϵ = constante diélectrique du solvant.
 e = charge de l'électron.

Cette formule indique que la constante diélectrique augmentant le champ électrique, qui environne chaque ion, et par tant les attractions électrostatiques diminuent ; il s'en suit que chaque ion possède une plus grande liberté ; dans le cas de la couche ionique diffuse qui entoure le micelle, une augmentation de la constante diélectrique se traduira par un plus grand étalement de cette couche au sein de la solution.

Ainsi ERRERA (69) observa sur des micelles de SCu, dispersées dans de l'alcool, que l'addition de liquide diminuant la constante diélectrique du milieu de dispersion, stabilise les micelles en augmentant leur charge ; et inversement, l'accroissement de cette constante manifeste une action opposée.

Egalement VIRENDRA, KUMAR, SRIVASTAVA et RAMA SHANKER RAI (350), sur des sols $AgI < 0$, la stabilité en milieu de dispersion hydro-organique, augmente comme diminue la constante diélectrique du milieu.

De plus, des solvants mixtes mais de même constante diélectrique, PRADIC et LIRNIN (330), donnent pour des sols AgI en pAg ou pI égaux à 5, des charges identiques pour les micelles.



Il est donc intéressant de connaître les constantes diélectriques de différents liquides utilisables comme solvants en argentopotentiométrie ; mais parmi les différents solvants donnés par KOLTHOFF (71), on retiendra ceux dont les points de fusion et d'ébullition se prêtent à des titrages facilement réalisables :

eau	= 80
éthylène glycol	= 38,6
méthanol	= 32,3
éthanol	= 25,0
acétone	= 21,4.

Des suspensions colloïdales identiques, seront donc plus stables dans les solvants organiques, et dans le cas de milieu hydro-organique, les stabilités atteindront des valeurs intermédiaires selon les pourcentages respectifs d'eau et de solvant organique.

Nous donnerons également les valeurs de la constante diélectrique de l'eau, selon la température, d'après une table de Physical-Chemistry of Electrolytic Solution (148).

t °C	
0	88,00
10	84,11
15	82,22
18	81,10
20	80,36
25	78,54
30	76,75
40	73,28
50	69,94
60	66,74
70	63,68
80	60,76
90	57,98
100	53,33

On ajoutera le tableau suivant, extrait du même ouvrage.

Constante diélectrique à 25° de mélange d'eau et
 (1) méthanol (2) éthanol (3) n.propanol (4) iso-propanol
 (5) ter-butanol (6) éthylène glycol (7) glycérol (8) acétone
 (9) mannitol (10) sucrose (11) dioxane.

Eau	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
90	74,1	72,8	71,8	71,4	70,0	75,6	75,5	73,0	77,1	76,3	69,69
80	69,2	67,0	64,9	64,1	61,3	72,8	72,9	67,0	75,5	73,6	60,79
70	64,3	61,1	57,7	56,9	52,6	69,8	70,0	61,0		70,9	51,90
60	59,6	55,0	50,3	49,7	43,9	66,6	67,1	54,6		67,9	42,98
50	54,9	49,0	43,0	42,5	35,4	63,2	64,0	48,2		64,2	34,26
40	50,1	43,4	36,4	35,3	27,9	59,4	60,0	41,8		59,9	25,85
30	45,0	38,0	30,7	28,7	21,4	54,7	55,6	35,7		54,2	17,69
20	40,1	32,8	26,1	23,7	16,5	49,3	50,6	29,6			10,71
10	35,7	28,1	22,7	20,3	12,4	43,7	45,5	24,0			5,605
0	31,5	24,3	20,1	18,0	9,9	37,7	40,1	19,1			2,101

La constante diélectrique de l'eau diminue donc de façon appréciable lorsque la température passe de 0 à 100° ; par conséquent l'élévation de la température favorise la stabilisation des micelles ; l'élévation de la température favorise également les facteurs inverses, tels que la solubilité des halogénures d'argent qui augmente avec la température.

Certains facteurs de dispersion, agissent indirectement ; ainsi selon Mc. AULAY (67), les électrolytes présents dans la solution pourraient agir sur les micelles en modifiant par l'intermédiaire de la force ionique, l'activité des ions responsables de l'état colloïdal. ROBINOVICH (68) montra que l'addition des électrolytes aux solvants de dispersion, rapproche la couche diffuse du micelle avec une diminution de la charge de celui-ci ; on peut donc prévoir que l'addition de sels neutres tels que NO_3K , NO_3NH_4 ... diminue la stabilité des micelles.

5°) Addition de non électrolytes.

Quant à l'influence d'une addition de non électrolytes, aux suspensions colloïdales, LODHA (191) a montré sur des sols de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que l'augmentation de la concentration des non électrolytes stabilise quelque peu les suspensions colloïdales de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sans que cette action soit toujours liée à une augmentation de la

charge. On peut penser que la charge sera modifiée qui si l'addition des non électrolytes a sensiblement fait varier la constante diélectrique du solvant.

6°) Influence des conditions initiales de la précipitation.

GAND (72) montra que l'addition progressive et régulière d'une solution IX à une solution d'ions Ag^+ , l'opacité de la suspension colloïdale formée est élevée, avec bonne stabilité des micelles, et évolution finale du précipité en de fins flocculats : l'iodure d'argent formé au début de la précipitation est dans ce cas plus homogène.

De même, KARVEGLANOV (145), l'addition lente de Cl_2Ba à SO_4H_2 donne de biens meilleurs résultats qu'une addition rapide, et cela quelle que soit la température ou l'éventuelle présence de ClH .

Par conséquent, pour obtenir un précipité bien dispersé, la précipitation devra être menée très progressivement. Inversement, WILLAND (143), une précipitation provoquée par un excès local d'ions précipitant au point où la solution est mélangée est un facteur important de coprécipitation.

Un autre facteur est celui de la nature de l'ion en excès, dans la formation du précipité d'halogénure d'argent : l'excès d'ions I^- stabilise davantage les micelles que l'excès d'ions Ag^+ ; dans le cas d'un précipité de IAg avec excès d'ions I^- , les micelles se sédimentent même sans flocculer et peuvent être remis en suspension par simple agitation.

Le pH, GAND (72), est un facteur important de l'évolution de la suspension colloïdale ; c'est à un pH voisin de 6 que l'iodure d'argent, par exemple, est le plus sensible aux variations des facteurs de la précipitation, qui, pour de faibles modifications, pourront conduire le précipité, à évoluer différemment ; donc, les dosages réalisés en milieu neutre, seront ceux à effectuer dans des conditions de précipitation les plus strictes.

En fait, toujours d'après GAND (72), l'influence du pH dépend également de pAg : c'est lorsque pAg et pH sont égaux, au départ du titrage, que l'opacité est la plus faible, parallèlement à une plus grande stabilité ; on en déduit que si on détermine un certain pH comme étant optimum, pour doser une concentration déterminée d'ions Ag^+ , pour une autre concentration d'ions Ag^+ , on devra déterminer un autre pH optimum. Donc, même pour un même halogénure, la généralisation d'une technique très satisfaisante à une certaine concentration initiale, ne pourra être faite aux autres concentrations, sans déterminer à nouveau, le pH optimum.

En résumé de ces observations de GAND et WILLAND, l'ordre des mélanges, les concentrations initiales, la vitesse et le mode

d'addition du réactif titrant, le rapport pAg/pH , modifie considérablement la stabilité du précipité qui est formé, et son évolution ultérieure.

7°) Influence stabilisatrice des polyélectrolytes colloïdaux.

L'action stabilisante des colloïdes sur les sols XAg est connue. Ces propriétés ont été utilisées dans les dosages par XAg , que ce soit avec l'agar-agar, la gélatine, la gomme arabique, les pectines, les polyvinyls ; des exemples sont donnés dans la partie expérimentale, au dosage des chlorures. On citera cependant HILLSON (371), qui a étudié l'action stabilisatrice de la gélatine en solution à 2,5 %, sur les précipités $AgBr$. Que ce soit en excès Br^- ou en excès Ag^+ , plus la température est basse, plus l'élévation de la turbidité est lente. Cependant, pour une température inférieure à 28° , la proportion de $AgBr$ immédiatement précipité augmente, bien que la turbidité ultérieure ne soit pas modifiée. A des températures encore plus basses, la quantité de $AgBr$ immédiatement précipitée augmente encore, si bien que le temps nécessaire pour atteindre une turbidité déterminée diminue. D'après HILLSON, la diminution de la température entraînerait une modification de la structure de la solution gélatine qui se transformerait en aggrégats de molécules, moins protectrices pour les sols XAg . Par conséquent, l'addition d'un polyélectrolyte pour stabiliser un précipité est susceptible de n'être très efficace qu'entre des limites déterminées de température.

Cependant, tous les polyélectrolytes ne présentent pas qu'une action stabilisante ; c'est ainsi que d'après PUGH et HELLED (342), les poly vinyl benzyl triméthylammonium, porteurs de charges > 0 , coagulent partiellement les sols < 0 , à de faibles concentrations (10^{-6} - 10^{-5} g/100 cm³), et plus complètement à des concentrations plus élevées ; ils les stabilisent au contraire au dessus de 10^{-4} g/100 cm³, par inversion de la charge.

De même les polystyrène-sulfonate de Na, sur les sols > 0 ; mais après stabilisation, par ces deux types de polyélectrolytes, les colloïdes sont alors protégés à de plus fortes concentrations d'électrolytes coagulants. Les ions polyvalents de même charge que ces colloïdes stabilisés, n'accroissent pas cette stabilisation.

Par conséquent, on devra dans le choix d'un polyélectrolyte stabilisant, déterminer les limites de concentration, en plus des limites de température.

8°) Influence stabilisatrice des agents tensioactifs.

Les agents tensioactifs sont généralement stabilisant à certaines concentrations. Les agents tensioactifs se divisent en cationiques ou anioniques.

a) Les agents tensioactifs cationiques.

Les agents tensioactifs cationiques, en se référant aux travaux de MATIJEVIC et OTTEWILL (270), peuvent amener un ou plusieurs minima et maxima dans la stabilité de sols de ClAg , selon leur concentration.

D'après OTTEWILL et RASTOGI (325), la première zone de stabilité minima des sols $\text{IAg} < 0$, est atteinte pour des concentrations d'agents tensioactifs négatifs, de 10^{-6} à 10^{-4} M.

Le choix de l'agent tensioactif cationique dépendra de la nature du radical actif, et pour une même série, de la longueur de ses chaînes carbonées.

Ainsi, selon TAMAKI (317), sur les chlorures d'alkyl ammonium, la quantité nécessaire pour coaguler les sols IAg purs < 0 , diminue avec le nombre d'atomes de C des chaînes, et selon le nombre de valence de N substitué par des radicaux alkyl.

b) Les agents tensioactifs anioniques.

Les agents tensioactifs anioniques coagulent également les sols $\text{IAg} > 0$, mais la valeur coagulante passe par un minimum comme la concentration de l'agent tensioactif va croissant.

OTTEWILL et WATANABE (322) ; dans le premier temps de l'adsorption des agents tensioactifs alkyl sulfates, alkyl sulfonates ou alkyl phosphates, il y aurait formation d'une première couche, chaînes alkyls vers l'extérieur. Il pourrait se former ensuite une deuxième couche, mais les groupements ioniquement actifs seraient cette fois tournés vers la solution et par conséquent, les deux couches adsorbées, seraient réunies par des forces de Van Der Waals entre chaînes hydrocarbonées (323).

Pour ces mêmes auteurs, la zone de coagulation correspondrait aux concentrations 10^{-4} - 10^{-5} M.

Les concentrations nécessaires pour coaguler ces sols $\text{IAg} > 0$, diminuent avec le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyls, et comme augmente le volume des groupes ioniquement actifs. A de plus fortes concentrations, de ces agents tensioactifs, il y a formation de sols stables $\text{IAg} < 0$.

On devra donc déterminer avec soin la concentration de tels agents stabilisants, pour avoir une action reproductible.

C) TROISIEME ETAPE DE LA PRECIPITATION : VIEILLISSEMENT ET FLOCCULATION DES SUSPENSIONS COLLOIDALES.

L'état colloïdal est détruit par la coagulation et la flocculation des micelles ; cette évolution peut être une évolution spontanée des micelles, on parle alors de vieillissement ; elle peut être provoquée, en modifiant la composition du liquide de suspension de ces micelles.

KOLTHOFF et YUTSY (73) ont défini le vieillissement d'une suspension colloïdale comme l'ensemble des changements qui se produisent dans un précipité, depuis sa formation jusqu'à la disparition de l'état colloïdal.

Coagulation et flocculation représentent le problème inverse de la stabilisation des micelles : les facteurs qui agissent dans la formation ou la destruction des micelles sont ceux qui commandent aux phénomènes d'adsorption sur le précipité.

LES CONDITIONS DE LA COAGULATION.

Pour que les grains de précipité puissent entrer en contact, il faut neutraliser les charges électriques qui entourent les micelles et créent leur dispersion par répulsion électrostatique : cette neutralisation peut se faire directement, en additionnant à la suspension, des ions très adsorbables et de charge de signe contraire à celle des micelles ; mais également si l'on modifie la constante diélectrique du milieu, on peut rapprocher du micelle la couche ionique diffuse, et ainsi, diminuer sa charge, donc sa stabilité.

Les micelles, une fois déchargés, l'évolution naturelle du précipité, vers la formation de cristaux de plus en plus importants, commencera par la coagulation des micelles qui se manifeste par la flocculation : le précipité en suspension s'éclaircit brusquement puis se sédimente peu à peu, en laissant au dessus de lui, généralement à l'état limpide, le reste de la solution.

Si la neutralisation de ces micelles n'est pas totale, cette décharge partielle des micelles peut cependant être suffisante, pour que les facteurs de coagulation, préexistant dans la solution, puissent alors se manifester.

On doit noter, selon GORE (278), pour des sols AgI avec couche adsorbée I^- , ou AgBr. avec couche adsorbée Br^- , qu'avec des concentrations définies de solution coagulante approchant la valeur de coagulation du sol, il apparaît une coagulation périodique, en bandes de LIESEGANG ; ce phénomène, d'après GORE serait une étape normale de la coagulation même rapide entre l'état colloïdal et l'état précipité. Ce phénomène se produirait également pour les coagulations entre sols de charges différentes, GORE (279).

LES FACTEURS DE COAGULATION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES.

Ces facteurs sont la nature du précipité, sa dilution, mais surtout les ions de la solution, cations ou anions ; leur action est complexe, car on notera que si les ions de charge contraire au précipité, ont naturellement des actions antagonistes, cette action antagoniste existe aussi pour un même ion, des concentrations très différentes, et pour les ions de même signe, mais de charges différentes. Enfin, on verra que l'addition de non électrolytes, est susceptible d'agir aussi sur la stabilité des suspensions colloïdales.

1°) Influence de la nature de l'halogénure d'argent formé.

HERAK et TEZAK (208) étudiant la coagulation des sols XAg, entre les pH 5,0 et 6,5, par $Mg(NO_3)_2$, CH_3COONa , $CH_3-CH_2-COONa$ et le valérienats de Na, ont observé, aussi bien sur des sels positifs que négatifs, que des concentrations plus importantes devaient être atteintes avec ces sels, pour coaguler les sols, que ceux de IAg ou ClAg.

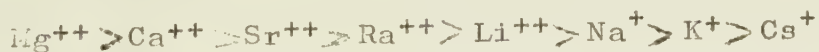
Donc, tout au moins dans le cas de ces sols coagulants, il ne peut être établie la série classique habituelle, $I\text{Ag} > \text{BrAg} > \text{ClAg}$, que l'on rencontre dans les propriétés de ces différents halogénures.

2°) Influence de la dilution du sol.

L'évolution des sols est d'autant plus lente qu'ils sont plus dilués. C'est ainsi que pour DEZELIC et TEZAK, la coagulation des sols de BrAg et leur évolution ultérieure demandent environ 10 heures, si Ag^+ précipité avait une concentration initiale de l'ordre de 10^{-5} .

3°) Coagulation par les cations.

PRUTTON et MARON (74) ont pu établir, pour les cations, la série décroissante suivante, des pouvoirs de coagulation :



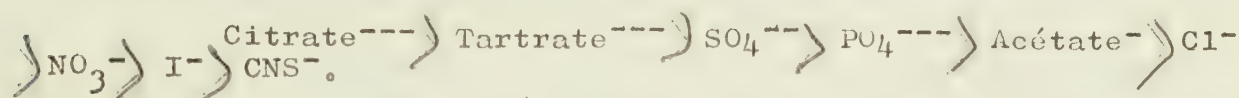
On remarquera que les cations bivalents ont un pouvoir précipitant supérieur à celui des cations monovalents, mais qu'au sein de chaque groupe, cations bivalents ou cations monovalents, le pouvoir précipitant est d'autant plus faible que la masse atomique est plus élevée.

4°) Coagulation par les anions.

D'après HERAK et TEZAK (208), on aurait la série suivante :

Valérienats $\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{NO}_3)_2 \text{ Mg}$
 (pour des pH compris entre 5,0 et 6,5), qui montrerait que le
 pouvoir coagulant augmente avec la dimension de l'ion coagulant,
 et ceci pour des sols XAg positifs et à l'état naissant.

PRUTTON et MARON (74), nous donneront la série
 suivante :



Les anions trivalents ont le pouvoir précipitant le
 plus élevé, mais d'une manière générale seulement, puisque les
 sulfates précèdent les phosphates ; notons que l'ion Cl^- précède
 l'ion I^- , malgré une masse atomique plus faible.

Si nous comparons cette série, à celle citée au cours
 de l'étude de l'adsorption, ($\text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{--}$), nous
 constatons le pouvoir coagulant élevé de SO_4^{--} , bien que le
 pouvoir d'adsorption soit plus faible, contrairement aux nitra-
 tes plus fortement adsorbés que les ions chlorures, mais moins
 flocculants que les ions sulfates ; or, j'ai constaté que l'addi-
 tion de SO_4H_2 aux solutions en titrage, donnait des potentiels
 beaucoup plus stables, des courbes de précipitation plus réguliè-
 res et des points équivalents plus précis, que lorsque des nitra-
 tes étaient ajoutés aux solutions, addition que recommandent ce-
 pendant de nombreux auteurs ; en tenant compte de cette observa-
 tion, l'addition des ions SO_4^{--} , tout au moins dans le cas des
 chlorures, est à préférer à l'utilisation des ions nitrates.

5°) Action antagoniste des ions de charge contraire.

Les ions de charge contraire aux micelles ont une ac-
 tion évidemment antagoniste ; ainsi GHOSH et DHAR (75) notent la
 similitude de comportement des colloïdes et des émulsions : or,
 dans le cas des émulsions, si on accroit la concentration, dans
 la solution, des ions très adsorbables et de même charge que les
 particules dispersées, il sera nécessaire d'utiliser, en plus gran-
 de quantité, les électrolytes de charge contraire, susceptibles
 de provoquer l'inversion de l'émulsion huile dans eau ; de plus,
 il fut noté que ce phénomène devient plus marqué, si on augmente
 la dilution des particules dispersées.

6°) Actions antagonistes d'un même ion.

Selon sa concentration, un ion peut avoir des actions
 contraires sur la stabilité des suspensions colloïdales ; ainsi
 ANDR. VEET (76) indique que, selon la concentration de l'électro-
 lyte mis en oeuvre, un système colloïdal présente deux zones
 stables, et deux zones instables ; plus précisément, pour un
 sol IAg , si l'on fait varier les concentrations en ions I^- et Ag^+ .

GOROKHOVSKI et PROTARS (77) déterminèrent que le point isoélectrique est compris entre $6 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-6}$ Ag^+ ; le point isoélectrique est une zone d'instabilité, mais de part et d'autre du point isoélectrique se trouvent deux zones de stabilité maxima, la première pour une concentration en ions Ag^+ , comprise entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-4}$, et la deuxième pour une concentration en ions I^- allant de $2 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3}$; à l'extérieur de ces deux zones, donc à des concentrations supérieures, la stabilité est diminuée.

Ces phénomènes sont bien dus à l'adsorption, puisque les auteurs précédents ont également montré (78), que $(\text{NO}_3)_2 \text{Ba}$; $(\text{NO}_3)_3 \text{Al}$ et $(\text{NO}_3)_3 \text{Th}$, se comportent sensiblement comme un excès de NO_3Ag ou de IK .

De même SCHULZ MATIJEVIC (337) étudient l'action de $(\text{NO}_3)_4 \text{Th}$ sur les sols XAg , X pouvant représenter I, Br ou Cl. En augmentant la concentration de $(\text{NO}_3)_4 \text{Th}$, le sol stable XAg négatif coagule ; puis il est peptisé par une concentration plus élevée de $(\text{NO}_3)_4 \text{Th}$, qui le rend positif ; à des concentrations plus élevées, les ions NO_3^- de $(\text{NO}_3)_4 \text{Th}$, coagulent le sol XAg .

L'action d'un même ion varie donc avec la concentration selon la charge du sol, et interfère avec celle de l'ion d'électroneutralité.

De même BASINSKI (79), opérant aussi bien sur des sols AgI que AgBr ou AgCl , montra que la stabilité augmente jusqu'à un maximum, puis tend vers zéro, quand on fait croître respectivement les concentrations de KI, KBr ou KCl.

Ce phénomène semble être une propriété générale des électrolytes.

7°) Action antagoniste des ions de même signe, mais de charge différente.

Selon BASINSKI (80) travaillant sur des sols de IAg , les mélanges de cations univalents et bivalents, ne sont pas antagonistes entre eux, mais le sont très fortement avec les ions trivalents ou quadrivalents ; cet antagonisme laisse supposer que ces deux groupes d'ions agissent différemment sur la stabilité des micelles : les ions univalents agiraient surtout par modification de la constante diélectrique du milieu, tandis que les ions polyvalents, en neutralisant la charge des micelles ; CHAUDHURY et ROYCHOUDHURY (83) émirent la même opinion en disant que la coagulation dépend de la valeur de $-\exp(-Q/\sum dkT)$ l'accroissement de la constante diélectrique, ϵ , étant le facteur principal de coagulation par les ions univalents, tandis qu'au contraire, la charge $-Q$, portée sur les particules colloïdales, par les électrolytes bi et trivalents, serait pour ceux-ci, le facteur le plus important.

D'après WASER (81), dans chaque groupe, il y aurait une relative additivité de ces propriétés.

Nous remarquerons que les ions monovalents sont ceux dont le pouvoir d'adsorption est le plus faible, et qui interviennent par l'intermédiaire de la constante diélectrique.

8°) Action des non électrolytes.

D'après WASER (84), les non électrolytes agiraient sur la coagulation des sols, en modifiant la constante diélectrique, mais cette action serait contrariée par leur propre adsorption sur les micelles.

9°) Effet de dilution des électrolytes.

D'après ANDR. VOET (76), des sols de AgCl, AgBr ou AgI, qui ont été obtenus dans un électrolyte concentré seront facilement remis en suspension par simple agitation, mais ils flocculeront d'une manière irréversible, par simple dilution.

Par conséquent, la dilution des électrolytes qui stabilise une suspension colloïdale, peut être au contraire dans certains cas, un facteur de coagulation des suspensions colloïdales.

Si l'on veut préciser la nature de ce phénomène dans le cas des halogénures d'argent, on se reportera en particulier, aux travaux de BASINSKI (79), qui montra que par dilution, les charges de sols XAg, de charges positives, deviennent d'abord nulles, puis finalement négatives et constantes; on a donc eu modification de la nature de la couche ionique adsorbée sur le micelle : c'est évidemment au voisinage de la charge zéro que les micelles seront le plus susceptibles de flocculer.

10°) Coagulation mutuelle des suspensions colloïdales.

Cette coagulation réciproque a été étudiée par KRISHNAMURTI et KARBELKAR (192); à l'ultramicroscope, la coalescence des particules de charge opposée se réalise immédiatement, suivie d'une aggrégation ultérieure de ces formations primaires, qui se stabilise dans les cinq minutes.

Si les particules des deux sols sont de dimensions différentes, les particules les plus fines de l'un des sols, forment une couche à la surface des particules les plus grosses de l'autre sol.

Cette coalescence entre colloïdes de charge contraire doit exister aux environs du point isoélectrique, fort voisin du point équivalent, lorsque le réactif titrant est ajouté par incréments importants avec une agitation peu efficace.

11°) Influence de la présence d'adsorbants sur la coagulation.

Par l'étude de la coagulation mutuelle de deux sols, KRISKHNANURTI et KARBELKAR (192) ont montré que la présence d'adsorbants tels que le charbon, le kaolin ou la silice, accélère la vitesse de coagulation.

Pour TOMASSI (290), si à des sols Fe_2O_3 et As_2S_3 , on ajoute du charbon ou de la silice, on accroît les zones de mutuelle coagulation, la vitesse de coagulation et les dimensions des particules du précipité colloïdal.

L'efficacité des adsorbants sur la coagulabilité permet d'établir la série suivante :

Silice-Kaolin-Charbon activité-Poudre de verre.

Dans le cas des sols $\text{I}Ag$ et F_2O_3 , le kaolin est le plus efficace.

Cependant, dans le cas du bleu de Prusse et du rouge Congo, le charbon ou la silice adsorbent entièrement ce dernier colorant et empêchent de ce fait la coagulation mutuelle.

Les adsorbants agiraient non seulement sur la floculation, mais également dans l'étape initiale de la précipitation.

J'ai observé aux cours de certaines précipitations d'halogénures d'argent, la coexistence d'un précipité floculé et d'une suspension de type colloïdale ; le précipité doit donc pouvoir jouer vis-à-vis de cette suspension colloïdale, le rôle des adsorbants des expériences ci-dessus.

12°) Effet de l'âge de la suspension colloïdale.

KOLTHOFF et BOWERS (197), ont étudié la coagulation de sols $\text{Br}Ag$. La floculation de sols $\text{Br}Ag$ récemment formés, se traduit par une diminution de la surface spécifique d'un facteur de 10 en quelques secondes, par cémentation entre les particules. Puis par vieillissement ultérieur, la fusion complète des particules se produit avec formation d'un précipité homogène.

Par contre, si le sol de $\text{Br}Ag$ a été préalablement lissé vieillir longuement, puis dialysé, la floculation ne réduit la surface spécifique que d'un facteur 1,5 ; les particules se cémentent, mais si l'échange entre Br^- du précipité et Br^- radioactif de la solution est rapide, la fusion des particules n'est plus complète, puisque le précipité alors obtenu est hétérogène, et d'autant plus que le floculat est plus ancien.

13°) Action de certaines molécules émulsives.

TAMAMUSHI et TAMAKI (292) ont étudié, dans le cas des alkylammonium, l'influence du nombre de carbone de la chaîne alkyl sur les propriétés stabilisatrices de ces substances.

a) Pour un nombre de C de 1 à 4, la valeur coagulante diminue lentement avec le nombre de C.

b) Pour un nombre de C de 6 à 10, la valeur de coagulation diminue fortement avec l'augmentation du nombre de C, et devient presque indépendante de la concentration du sol.

c) Entre 12 et 18 atomes de C, la valeur coagulante devient très faible, et diminue encore comme décroît la concentration du sol. De plus, s'il y a eu coagulation du précipité, celui-ci est peptisé à de plus hautes concentrations de l'alkylammonium : celui-ci a donc alors une action stabilisatrice.

En résumé de cette étude des différents facteurs de la coagulation des suspensions colloïdales, on peut conclure, ~~qu'il~~ étant donné que les différents mécanismes de la coagulation s'imbriquent de façon aussi complexe, que si une action coagulante est explicable, une étude à priori devra être toujours vérifiée par l'expérience.

COAGULATION ET CONDUCTIBILITE.

La coagulation libère une partie des ions adsorbés ; VIRENDRA KUMAR SRIVASTAVA et RANIA SHANKER RAI (350) ont montré que pendant la coagulation la conductance augmente ; elle s'élève encore plus rapidement après la coagulation par libération des ions de la double couche ionique.

LA VITESSE DE COAGULATION.

Les dosages s'effectuant en un temps limité, le facteur vitesse de coagulation est important.

Nous concevrons facilement, d'après MULLER (85), que la coagulation est rapide, lorsque, sous l'action du mouvement brownien, tout contact de deux particules du précipité amène l'union de ces deux particules, et qu'au contraire, la coagulation sera lente si un certain pourcentage de ces impacts, unit ces particules.

La vitesse de coagulation des suspensions colloïdales, varie de façon importante pour de faibles variations de concentration de l'électrolyte coagulant ; elle dépend de la solubilité du précipité, de la concentration des micelles, de leur homogénéité, de la nature de l'ion précipitant et de l'éloignement du point isoélectrique.

1°) Influence de la concentration de l'électrolyte coagulant.

BOUTARIC (86) opérant sur une suspension de As_2S_3 , à la concentration de 3,1 g par litre, et pour une prise d'essai de 50 ml a montré que :

a) Si on additionne 50 ml de Cl_3Al , contenant 1,8 ml de Cl_3Al à la concentration 0,01 N, une certaine opacité est atteinte en 1,7 minutes.

b) L'addition de 50 ml Cl_3Al , contenant 7 ml de Cl_3Al 0,001 N, donne la même opacité au bout de 130 minutes.

Ainsi, en augmentant 26 fois la concentration en Cl_3Al , la vitesse de coagulation s'est accrue 76 fois : la comparaison de ces deux chiffres 26 et 76, révèle que de faibles variations des conditions expérimentales de précipitation pourront modifier considérablement l'évolution des précipités : ce phénomène a été également constaté dans les dosages rapportés dans les chapitres expérimentaux.

2°) Influence des autres facteurs de la coagulation.

L'influence de ces facteurs a été précisée par Mc BAIN (87), dans l'équation suivante :

$$V = \frac{\Delta x}{\Delta t} = K \cdot \frac{D}{Z^n} \cdot Co \cdot \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2}$$

ou

K et n = constantes

x = opacité

D = constante de diffusion du soluté

Z = distance moyenne entre les particules

Co = solubilité des particules

r_1 et r_2 = rayons des particules grosses ou petites.

Cette équation vérifiée, tout au moins qualitativement, définit les facteurs de la coagulation, à savoir : la solubilité du précipité (qui est fonction de la température), de la concentration du sol (facteur Z), l'homogénéité de la suspension (facteur $\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2}$).

3°) Influence de la nature de l'ion précipitant en excès.

Cette influence est particulièrement manifestée sur l'iodure d'argent.

D'après GAND (72), le comportement d'une suspension colloïdale d'iodure d'argent est différent, selon que les micelles se trouvent en excès d'ions Ag^+ , ou d'ions I^- .

En excès d'ions I^- , on observe pas de précipitation, même avec I^- croissant. Par contre, en excès d'ions Ag^+ , on peut observer une précipitation d'autant plus rapide que l'excès d'ions Ag^+ est plus élevé.

Nous constaterons effectivement que dans les dosages Ag^+ par I^- , les précipités flocculent plus nettement que dans les dosages inverses.

4°) Influence de l'éloignement du point isoélectrique.

GLAZMAN et TARTAKOVSKAYA (88) étudièrent la coagulation d'un sol IAg , en tenant compte de la quantité d'ions I^- adsorbés ; à un sol IAg , de concentration $\text{M}/100$, est ajoutée une solution I^- , $5/100$; on purifie le sol par électrodialyse. L'électrolyte coagulant, KCl , BaCl_2 ou AlCl_3 , est alors ajouté en une fois ; la vitesse de coagulation se révèle comme étant fonction exponentielle de la concentration en ions I^- ; il s'en suit que plus la suspension colloïdale se trouve loin de son point isoélectrique, plus on observe une vitesse élevée pour la coagulation.

5°) Cinétique de la coagulation.

D'après TODÉS (216) étudiant la cinétique de la coagulation et de la floculation des sols, ces phénomènes suivent deux étapes :

a) Une étape initiale, qui dépend étroitement de l'état du sol et de sa dispersion, donc de la façon dont la précipitation a commencé.

b) Une étape finale, qui commence comme le nombre des particules diminue dans la solution ; les courbes de vitesse de coagulation et de floculation ont même caractère asymptotique et donc sont indépendantes des conditions initiales.

En résumé, de faibles variations dans la concentration de l'électrolyte flocculant, sont susceptibles de déterminer des vitesses de coagulation très différentes. Les suspensions colloïdales diluées seront plus stables que les suspensions concentrées ; cette stabilité augmente avec l'insolubilité du précipité, donc avec une température décroissante, ou par addition de solvants organiques. Egalement, les précipitations très progressives, susceptibles de conduire à des particules plus homogènes, doivent donner des suspensions colloïdales plus stables : aussi, si une technique de dosage utilise une précipitation très progressive, cette technique ne pourra être modifiée en remplaçant l'approche progressive du point équivalent, par une précipitation menée rapidement jusqu'au

voisinage même du point équivalent, dans le but de rendre le dosage plus court dans le temps, sans produire un précipité d'évolution toute différente : toute modification de la technique nécessitera donc une nouvelle expérimentation préalable.

EFFET DE PAROI DANS LA COAGULATION.

La nature de la paroi du récipient contenant la suspension colloïdale d'halogénure d'argent doit pouvoir influencer la coagulation de ces suspensions : on observe, en effet, au cours de la coagulation des suspensions colloïdales, que la paroi intérieure du récipient fixe une mince couche de précipité coagulé ; si la paroi était au préalable paraffinée ou siliconée, cette fixation serait certainement diminuée, d'où réduction de l'éventuel effet de paroi qui favorise la coagulation, par rapprochement des micelles à son contact.

VITESSE D'AGITATION ET INFLUENCE DE SA DUREE.

Au cours des dosages rapportés dans la partie expérimentale, il a été révélé que la vitesse d'agitation influençait considérablement l'évolution du précipité : ce phénomène semble avoir été peu étudié, bien que la précipitation y soit très sensible.

VIEILLISSEMENT SPONTANE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES.

D'après KOLTHOFF et BOWERS (196), le vieillissement spontané d'un sol BrAg récemment formé se traduit par une diminution marquée de la surface spécifique du précipité, l'accroissement des grosses particules aux dépens des plus petites ; ce phénomène de murissement durant un jour environ, il se réalise ainsi un état métastable qui sera suivi d'une floculation lente ou rapide, selon la concentration ionique.

On peut aussi observer une inversion des charges des micelles du précipité : aussi, les suspensions colloïdales d'halogénures d'argent, même abandonnées en solution, contenant un léger excès d'ions Ag^+ , deviennent peu à peu négatifs, en adsorbant des ions Ag^+ et en libérant des ions X^- , aussi bien pour des sols BrAg , d'après JUNKER, KRUYT et ORNSTEIN (89), que pour IAg , d'après CHAUDHURY et GUPTA (90). Ce phénomène ne dépendrait pas de l'ordre dans lequel a été effectué le mélange des réactifs précipitants, CHAUDHURY et GUPTA (90).

En conclusion, d'après ces expériences, il est illusoire de vouloir attendre une stabilisation totale et spontanée des potentiels ; aussi, on considérera comme stables les potentiels dérivant au maximum de 0,1 mv par minute. Si les potentiels ne vont pas en se stabilisant, on conviendra pour chaque technique, d'un laps de temps maxima, dont la durée sera fonction du temps consacré à l'ensemble du dosage : on peut conseiller une attente de 2 minutes dans les dosages très rapides, 10 minutes pour les dosages les plus lents.

PEPTISATION OU REVERSIBILITE EVENTUELLE DE LA COAGULATION.

Dans certaines conditions, la coagulation est réversible ; ce phénomène est la peptisation.

En effet, en rechargeant les micelles par réadsorption d'ions, avant que ne se produise la cémentation et la recristallisation, une simple agitation de la solution remettra en suspension les micelles dans leur état colloïdal.

Cette peptisation peut être provoquée ou spontanée.

1°) Elle peut être provoquée directement par addition d'ions très adsorbables, tels que les ions chromates, sur des micelles coagulés d'iodure d'argent. La peptisation peut se produire indirectement, si par lavage du précipité, on retire l'électrolyte flocculant.

2°) La peptisation peut être spontanée : il a été vu que des sols positifs d'halogénure d'argent deviennent peu à peu négatifs avec le temps ; aussi, JUNKER, KRUYT et ORNSTEIN (89), observèrent que des sols de BrAg très dilués. flocculant spontanément en quelques heures, retrouvent un état colloïdal stable.

En argentopotentiométrie, la peptisation sera un phénomène exceptionnel, mais qui pourrait expliquer une instabilité passagère des potentiels mesurés dans des suspensions colloïdales apparemment stables.

COPRECIPITATION ET OCCUSION. CONSEQUENCES DE LA FLOCCULATION.

La coprécipitation accompagne la coagulation, car les électrolytes ayant neutralisé les micelles en leur apportant des charges de signe contraire, les ions adsorbés et les ions neutralisant sont entraînés en quantité équivalente, dans le précipité.

Par contre, la coprécipitation des ions de même charge que les micelles au moment de la coagulation est très faible.

Ainsi :

1°) Dans le cas des sols positifs, GLAZMAN, STRASHESKO et BISIKALOVA (271), la coprécipitation des cations K^+ , Rh^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ca^{++} et La^{+++} , dans la coagulation de AgI par KCl, RbCl, CsCl, $AgNO_3$, $CaCl_2$, $La(NO_3)_3$, est insignifiante dans tous les cas, sauf pour Ag^+ et La^{+++} , où elle peut atteindre $1,5$ à $3 \cdot 10^{-6}$ moles par gramme.

2°) Dans le cas des sols négatifs, GLAZMAN, STRASHESKO et TARTAKOVSKAYA (272), la coprécipitation des anions par coagulation sous l'influence de NaH_2PO_4 ou K_2SO_4 , est également très faible.

Il semble donc qu'il soit préférable que la précipitation se produise sur des sols XAg négatifs, en excès X^- .

En même temps, les micelles en coagulant, emprisonnent entre eux un peu de solution avec des ions : il y a occlusion de ces ions dans le précipité.

Alors que les ions, adsorbés sur les micelles, l'étaient de façon réversible, par coprécipitation ou occlusion, ils seront retenus avec le précipité, tout au moins tant que le précipité ne se sera pas remanié par recristallisation, quatrième étape d'évolution d'un précipité.

En réalité, d'après les expériences de IERAK et MIRNIK (356) si l'on étudie l'occlusion des ions coagulants sur un sol IAg, après un certain vieillissement du précipité, on observe :

1°) Les ions coagulants sont coprécipités en quantités équivalentes si l'on tient compte de leurs valences.

2°) A un même pI, la quantité d'un ion coprécipitant déterminé, diminue comme est accrue la concentration des autres ions qui participent à la précipitation.

3°) Ces quantités coprécipitées sont plus importantes que ne le laissent prévoir les valeurs de coagulation.

4°) Les quantités coprécipitées sont indépendantes des concentrations de ces ions en solution.

Cette dernière observation est très importante ; elle montre qu'il n'y a plus équilibre entre la solution mère et l'ensemble du précipité, mais très probablement adsorption à saturation sur la surface du précipité.

On peut rapprocher cette observation de celle se rapportant à la formation de cristaux mixtes d'halogénures d'argent au sein de solutions concentrées ; si le précipité est hétérogène (par coagulation au fur et à mesure de sa formation), au point équivalent du premier halogénure, le précipité contient moins d'ions X^- le plus soluble, que si le précipité est homogène, c'est-à-dire colloïdal et en équilibre ionique avec la solution mère ; il semble que le précipité n'étant plus en équilibre avec la solution mère, est thermodynamiquement une phase différente de la solution mère, et l'interaction se réduirait à une action de surface ; d'autre part, le précipité se remaniant, expulse de sa structure une partie des ions qui lui sont étrangers.

Il faudrait éviter des conclusions hâtives, car on peut choisir des dilutions telles que les précipités homogènes donnent les meilleurs résultats. On se reportera à l'étude des dosages théoriques pour le choix de ces concentrations.

La coprécipitation et l'occlusion peuvent être des phénomènes quantitativement importants : ainsi selon KOLTHOFF (71))

dans le cas du titrage du baryum ou du plomb par SO_4^{--} (ou dans les dosages inverses) l'erreur par coprécipitation peut dépasser 1 %.

D'après KOLTHOFF (170), la coprécipitation augmenterait jusqu'à une certaine limite, pour les substances légèrement solubles, avec la taille du cristal. Aussi il est évident que tous les facteurs qui conduisent à l'obtention de fins précipités, diminuent l'importance de la coprécipitation. Parmi ~~des~~ facteurs, citons les vitesses d'agitation et l'addition du réactif précipitant ; ainsi :

1°) La coprécipitation est considérablement diminuée, si l'on effectue la précipitation de manière très progressive ; d'après KARVOGLANOV (91), si Cl_2Ba est ajouté à SO_4H_2 , en 10 minutes, la quantité de SO_4Ba obtenue est toujours satisfaisante.

2°) PAINE et FRANCE (93) remarquèrent que si on laisse cristalliser de l'alun en présence d'un colorant (le diamine bleu ciel), l'adsorption du colorant est moins importante si la solution est agitée pendant la cristallisation.

Dans le cas des halogénures d'argent, l'influence de l'agitation a été mise en évidence au cours de certaines des précipitations rapportées dans la suite de cette thèse, confirmant les observations de SIERRA et CARINA (92) qui recommandent en effet dans le cas des dosages potentiométriques des bromures par l'ion argent d'effectuer l'addition du nitrate d'argent très lentement, et en maintenant la solution sous agitation.

Cependant, les phénomènes de coprécipitation peuvent être beaucoup plus complexes que l'on ne pourrait le penser d'après les expériences ci-dessus.

Une étude poussée des phénomènes de coprécipitation a été faite par MAZAJI MIURA (209-210-211) sur du SO_4Ba colloïdal, coagulé par NO_3K ou NO_3NH_4 , et en fonction également de la présence d'un excès de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ou de SO_4H_2 . Il est possible que ces observations puissent être applicables aux sols XAg .

50 cm³ de sol SO_4Ba sont formés par addition directe de SO_4H_2 et de $\text{Ba}(\text{OH})_2$; la floculation est obtenue par addition à 500 cm³ de solution coagulante maintenue ou non à l'ébullition.

Les observations ont été les suivantes :

a) La quantité d'ions NO_3^- coprécipitée, augmente puis diminue avec la durée de l'addition de SO_4Ba à la solution NO_3K . On peut remarquer dans le cas d'une addition rapide, que le sol SO_4Ba est beaucoup plus concentré initialement que dans le cas d'une addition lente. (209). Dans ces mêmes conditions NH_4^+ est moins adsorbé que SO_4^{--} . (211).

b) La quantité d'ions NO_3^- coprécipitée, augmente avec une diminution de la température pendant la précipitation et ce, pour une même vitesse d'addition (209).

c) La quantité d'ions NO_3^- retenue dans le précipité formé par un rapide mélange de SO_4Ba et de NO_3K , diminue rapidement par vieillissement dans NO_3K bouillant.

Par contre, si l'addition a été lente, la quantité d'ions NO_3^- coprécipités ne diminue pas avec le vieillissement (209).

d) Si SO_4Ba est en excès $\text{Ba}(\text{OH})_2$, la quantité d'ions NO_3^- coprécipitée augmente puis diminue avec l'excès de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (210) ; la quantité d'ions $(\text{NH}_4)^+$ diminue graduellement avec un excès croissant de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (211).

e) Si SO_4Ba est en excès SO_4H_2 , la quantité d'ions NO_3^- coprécipités diminue grandement, puis croît progressivement avec l'excès croissant de SO_4H_2 (210). Par contre, la quantité d'ions NH_4^+ coprécipités diminue avec l'excès croissant de SO_4H_2 (211).

On remarquera donc dans les cas (d et e) ces deux phénomènes opposés de l'augmentation de NO_3^- retenu dans le précipité par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ croissant, et au contraire une diminution provisoire de NO_3^- coprécipité avec SO_4H_2 croissant. On notera cependant que le pH varie en même temps que les concentrations ; il est possible que l'on observe ainsi la superposition de phénomènes compétitifs entre les ions NO_3^- , SO_4^{--} , OH^- , d'une part, K^+ (ou NH_4^+), Ba^{++} et H^+ de l'autre.

Bien que les halogénures d'argent soient également des sels peu solubles, surtout pour IAg , on se gardera cependant d'extrapoler les faits expérimentaux à la coprécipitation avec XAg , tant que des expériences similaires n'auront pas été réalisées sur les halogénures d'argent.

Notons que, contrairement à la gravimétrie, la coprécipitation est sans importance en potentiométrie lorsqu'elle concerne des ions qui ne participent pas à la précipitation.

En conclusion, la précipitation sera très progressive, même si on ne désire tracer la courbe de précipitation qu'à l'approche du point équivalent : dans ce cas, le réactif titrant sera ajouté goutte à goutte en une dizaine de minutes au moins, sans cesser l'agitation.

D) QUATRIEME ETAPE DE LA PRECIPITATION : REMANIEMENT DU PRECIPITE PAR RECRISTALLISATION, ADSORPTION SECONDAIRE ET POSTPRECIPITATION.

L'état colloïdal ayant cessé, les différentes particules du précipité ne sont plus isolées par répulsion électrostatique, et peuvent reprendre leurs échanges ioniques avec la solution qui les entoure. (Théorie classique)

Les ions qui précipitent, tendent à se disposer dans le précipité selon une disposition spatiale de plus en plus proche de la structure régulière et théorique qui caractérise les cristaux en formation ; les ions qui se trouvent en dehors de cette structure ont une plus grande facilité à repasser en solution ; mais à la redissolution, correspond une recrystallisation et peu à peu, la structure cristalline du précipité va se perfectionnant.

Un autre facteur de la redissolution-recrystallisation, est créé par les particules les plus grosses qui tendent à se développer aux dépens des plus petites ; mais on doit noter cependant, qu'il a été observé, au début de la précipitation, que les particules de certains précipités, commencent par passer par une étape où les particules deviennent plus petites, ainsi pour USUMASA et OKURA, avec SO_4Ba , CO_3Ca et CaC_2O_4 , H_2O , (176) et CaC_2O_4 , H_2O (177) ; dans le cas des oxalates de calcium, ce phénomène se reproduirait en excès d'ions oxalate et non pas en excès d'ions Ca^{++} . Cette première étape, dans laquelle les particules commenceraient à devenir plus petites, serait due à la désorption d'éléments précipités, ou à la libération de solution mère (176). Ce phénomène ne semble pas avoir été observé avec les précipités de XAg .

Ainsi, la fin de la suspension colloïdale marque le début d'un actif remaniement du précipité ; la recrystallisation est un facteur de purification du précipité, mais il y a possibilité d'une adsorption secondaire, un précipité plus soluble se formant peu à peu autour du premier, et même d'une postprécipitation, le premier précipité amenant peu à peu la formation d'un deuxième précipité, trop soluble pour se former spontanément.

LA RECRISTALLISATION.

La recrystallisation est un phénomène généralement de longue durée ; mais il sera d'autant moins long que le précipité sera plus soluble, et qu'il sera obtenu à l'état plus dispersé ; de plus, certaines expériences, en particulier celles de KOLTHOFF et BRIEN (96) indiquent qu'un certain remaniement intérieur au précipité est possible, sans passer par le phénomène de dissolution-recrystallisation, sous l'effet de l'agitation thermique. Enfin, la dimension des cristaux obtenus dépend surtout des concentrations.

1°) Influence du facteur temps.

Une des manifestations de recristallisation est la diminution de solubilité du précipité, avec le temps, la structure cristalline se perfectionnant comme les ions trouvent des emplacements stables.

La preuve directe, consiste à évaluer la pureté du précipité recueilli : ainsi, selon L. de BROUCKERE (97), la quantité d'ions coprecipités diminue lorsque l'on allonge le temps de repos précédant le recueil du précipité par filtration.

Mais cette recristallisation est lente : POLETSITSKII (98) a montré, en mettant en présence du BrAg fraîchement précipité un excès d'ions Br^- ou Ag^+ radioactifs ; si dans la première minute, l'échange atteint 10/100 de la quantité finalement fixée, il diminue ensuite très rapidement et nécessite 20 à 30 heures pour être complet ; avec un précipité de BrAg vieilli, l'échange est encore plus lent ; avec du BrAg fondu, l'échange ne se réalise pas.

De même d'après MORIYAMA et UTSUNOMIYA (377) si un précipité âgé de 10 minutes au moins, échange 80 à 100 % de son Cl^- , au delà de 10 minutes, l'échange diminue continuellement et est inférieur à 5 % pour un précipité âgé de 32 jours.

La durée de la recristallisation, dans les conditions habituelles de dosage, est donc trop longue pour qu'on puisse attendre son établissement entre deux points successifs de la courbe ; de plus, la fin de l'état colloïdal n'est pas toujours marquée par une floculation brutale et cette floculation n'est pas le signe révélant que le dosage est réalisé dans de bonnes conditions de stabilité du précipité.

2°) Influence de la solubilité et de la température.

KOLTHOFF et BRIEN (96) ont montré que dans une certaine limite, le vieillissement du précipité est d'autant plus rapide que le précipité est plus soluble ; on en déduira qu'en élevant la température de la solution et en la portant même à l'ébullition, que l'on pourra accélérer la recristallisation d'un précipité d'halogénure d'argent, la solubilité des halogénures d'argent croissant rapidement avec la température ; puis au bout d'un certain temps, on ramènera le précipité et sa solution mère, à la température choisie par l'expérimentateur, pour ses mesures potentiométriques ;

Mais il semble difficile pour des questions de temps et de réalisation technique, d'élever la température de la solution, puis de la ramener à sa température initiale, entre deux points consécutifs de la courbe de précipitation ; quant à opérer toute la précipitation et le dosage potentiométrique à une tem-

The first of these was the discovery of gold in California in 1848. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of gold in Nevada in 1859 led to a similar influx. The discovery of gold in Colorado in 1858 and in Idaho in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The second of these was the discovery of silver in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of silver in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of silver in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The third of these was the discovery of copper in Arizona in 1851. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of copper in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of copper in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The fourth of these was the discovery of iron in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of iron in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of iron in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The fifth of these was the discovery of lead in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of lead in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of lead in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The sixth of these was the discovery of zinc in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of zinc in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of zinc in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The seventh of these was the discovery of tin in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of tin in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of tin in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The eighth of these was the discovery of mercury in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of mercury in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of mercury in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The ninth of these was the discovery of platinum in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of platinum in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of platinum in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The tenth of these was the discovery of gold in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of gold in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of gold in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

The eleventh of these was the discovery of silver in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the West, and the discovery of silver in Idaho in 1860 also led to a similar influx. The discovery of silver in Nevada in 1859 and in Colorado in 1860 also led to a great influx of people to the West.

pérature nettement supérieure à la température habituelle du laboratoire, c'est accroître considérablement la valeur du produit de solubilité et la diminution de l'erreur introduite dans le dosage par coprécipitation, sera probablement loin de compenser la diminution de sensibilité de la technique utilisée.

Enfin, d'après KLEBER (361), sur I_2Pb , SO_4Pb ou SO_4Ba , l'élévation de la température de précipitation conduit à l'obtention de cristaux plus grands et moins homogènes. Le vieillissement serait donc bien accéléré, mais le précipité atteindra un état final ~~moins~~ parfait que celui espéré.

3°) Influence de l'état de dispersion du précipité.

La vitesse de la recristallisation dépend du degré de dispersion initial du précipité ; selon KOLTHOFF (96) pour éviter que les particules primaires du précipité ne se cimentent, avec formation d'aggrégats, il faut obtenir des floculats aussi dispersés que possible, condition que l'on sait obtenir en opérant en milieu très concentré ou très dilué.

En effet, d'après PACKTER (280), les dimensions des particules cristallines des sels métalliques ayant même des solubilités largement différentes, sont principalement déterminées par les concentrations des substances en solutions plutôt que par les vitesses de nucléation ou de croissance cristalline. La recristallisation dépendra donc des concentrations ; les suspensions colloïdales effectuent très rapidement cette recristallisation, qui sera prise alors dans le sens de mise en équilibre rapide.

Ainsi, d'après KOLTHOFF et TOMICEK (135) dans la technique de dosage des chlorures selon CHARPENTIER VOHLARD ; ClAg colloïdal réagit sur un excès de CNS pour donner AgCNS , alors que ClAg coagulé ne peut réagir que faiblement.

Cependant, d'après KOLTHOFF et BOWERS (196) si la vitesse d'échange entre un sol fraîchement précipité et des ions Br^- radioactifs, est très rapide et intéresse tout le précipité BrAg (d'où une distribution homogène de Br^- et Ag^+ dans le précipité), pour un sol vieilli et dialysé, cet échange est toujours rapide, mais limité à une distance limite de 50 à 80 Å, de la surface ; cet échange serait dû à un effet de SCHOTTKG existant même à 0°C. Donc, l'état colloïdal n'est pas suffisant à la réalisation de précipités homogènes ; mais le précipité doit nécessairement être dans un état correspondant à un produit de solubilité dynamique, notion qui sera précisée lors des dosages des ions Cl^- aux fortes dilutions étudiés dans cette thèse, dans la partie expérimentale. Cette dernière condition étant obtenue, il sera alors facile, étant donné la grande sensibilité des méthodes utilisées, d'opérer les dosages sur des dilutions X^- suffisantes pour que les précipités soient colloïdaux ou tout au moins très dispersés.

4°) Influence de la concentration de l'ion échangé.

D'après MIRKO MIRNIK (291) l'échange de l'ion Cl^- pour un précipité de ClAg , est plus lent aux basses concentrations de l'ion Cl^- ($\text{pCl}^- = 3,5$) qu'aux concentrations plus élevées ($\text{pCl}^- = 1$). Mais il faudrait tenir compte dans le raisonnement de la concentration de l'ion coprécipitant Ag^+ .

5°) Recristallisation interne par agitation thermique.

KOLTHOFF et BRIEN (94), ont montré qu'un vieillissement du précipité était possible même en l'absence de solution environnante et à la température ordinaire ; ils réalisèrent leurs expériences sur du BrAg .

SHASKOL'SKAYA et BLISTANOV (347), ont également montré la réalité de cette action interne ; c'est ainsi que si on met en contact des cristaux AgCl avec du Zn pur à des températures comprises entre 80° et 200° , on observe une réduction de Ag^+ en Ag , qui prédomine aux défauts de structure des cristaux ; mais qui se produit également dans la masse des cristaux.

Ainsi, si la dissolution-recristallisation s'effectuant par l'intermédiaire de la solution mère semble surtout faciliter la purification des couches externes du précipité, l'agitation thermique favorisera la reconstruction des parties du précipité éloignées de la solution ; ces deux facteurs de purification du précipité sont complémentaires.

Notons que cette recristallisation interne, résultant d'une agitation thermique, toute élévation de température du précipité, est un facteur accélérant la vitesse de recristallisation.

6°) Discontinuité de la croissance du cristal.

La croissance du cristal vers une structure plus homogène est perturbée par les ruptures qui se produisent dans les plans de distorsion du réseau cristallin, BAKER, BRANDON et NUTTING (309). Ces ruptures permettent donc l'amélioration continue des structures cristallines en redonnant de nouvelles possibilités aux phénomènes de recristallisation.

ADSORPTION SECONDAIRE.

D'après HAHN (99) l'adsorption serait en réalité un phénomène global dans lequel on pourrait distinguer au moins deux processus :

1°) Une adsorption primaire, fonction de la surface du précipité, de la valence des ions adsorbés, donc, finalement, de la charge portée par le précipité.

2°) Une adsorption secondaire, par formation progressive d'un deuxième précipité autour du premier, cette adsorption secondaire sera négligeable si la solubilité de ce précipité secondaire est élevée et si l'agitation est rapide au cours d'une précipitation même lente.

DUTOIT et GROBUT (152) insistèrent sur la nécessité de réaliser une agitation mécanique vigoureuse et d'additionner le réactif précipitant goutte à goutte. Si ces conditions ne sont pas remplies, ces auteurs ont montré dans le cas de la séparation de Cl^{2}Ca et Cl^{2}Mg par les oxalates, des ions Ba^{++} et Sr^{++} par l'ion chromate, et Ba^{++} et Ca^{++} par l'ion SO_4^{--} , que l'erreur peut atteindre 50, 80 et même 90 % selon le cas considéré.

IMRE (100) distingue également adsorption primaire et adsorption secondaire ; il précise de plus que la vitesse selon laquelle diminue la surface du précipité est un facteur diminuant l'adsorption secondaire ; par des expériences effectuées sur des précipités de AgCl ou AgBr , ils montrèrent en effet que si l'adsorption secondaire de plomb radioactif (ThB) ou d'actinium, augmente rapidement avec le temps, elle passe ensuite par un maximum puis diminue progressivement.

En conclusion, l'adsorption secondaire est un facteur susceptible d'intervenir au cours de la précipitation argentopotentiométrique, puisque ces dosages sont généralement longs, mais les techniques utilisées, étant avant tout volumétriques, l'adsorption secondaire ne doit pas être une source d'erreur fréquente.

Une adsorption secondaire se caractérisera donc par une adsorption augmentant après la précipitation, puis diminuant peu à peu, comme l'ont montré les expériences de IMRE.

POSTPRECIPITATION.

Plus tardivement que l'adsorption secondaire, peut se produire une postprécipitation, KOLTHOFF définit la postprécipitation comme étant un autre précipité, se formant autour du premier, alors que celui-ci est laissé au repos au sein de la solution mère ; ce deuxième précipité est légèrement soluble et très lent à se séparer ; il arrive même que le premier précipité induise une postprécipitation qui serait incapable de se former seule : ainsi, si l'on précipite des ions Cu^{++} ou Hg^{++} en présence d'ions Zn^{++} , par H_2S , si l'on titre rapidement jusqu'au point équivalent, SCu se sépare seul, alors que des quantités considérables de SZn contamineront le SCu ou SHg , si on laisse reposer le précipité dans la solution mère, avant la filtration ; la quantité postprécipitée augmente peu à peu, avec la durée du repos qui précède la filtration.

En conclusion, nous pourrions penser à la possibilité d'une postprécipitation devant une adsorption tardive croissant peu à peu avec le temps ; mais, comme dans le cas de l'adsorption secondaire, cette postprécipitation mettra le plus généralement en jeu, des ions étrangers à la précipitation et elle n'influencera pas la régularité des courbes de titrage.

D'ailleurs, adsorption et postprécipitation, se produisant avec les différents ions halogénures seront difficiles à séparer du problème de la formation des cristaux mixtes, que l'on va aborder ci-dessous.

ASPECTS PARTICULIERS DE LA PRÉCIPITATION.

Rappelons les quatre étapes successives d'une précipitation : la première, avant saturation de la solution en molécules précipitées, la deuxième avec le passage à l'état colloïdal, la troisième qui voit la floculation de la suspension colloïdale, enfin la dernière étape avec la cristallisation, au cours de laquelle, le précipité se purifie peu à peu, en l'absence de phénomènes d'adsorption secondaire ou de postprécipitation.

Mais l'analyse de la précipitation argentique doit être complétée par l'étude de la formation de cristaux mixtes, entre les différents halogénures d'argent, dans des précipités qui peuvent être à distribution homogène ou hétérogène des différents ions, dans les réseaux cristallins. On étudiera ensuite la formation possible de complexes solubles, par interaction de certains ions avec les molécules d'halogénure d'argent.

On évoquera l'hydrolyse du nitrate d'argent en solution aqueuse, qui dissimule une partie des ions Ag^+ , à des mesures directes par les potentiels, et l'influence du pH pouvant amener une oxydation partielle des ions halogénures ; on montrera l'influence des solvants organiques sur la solubilité des précipités d'halogénure d'argent ; on rappellera la difficulté de purifier les précipités d'halogénure d'argent par lavage avec du solvant pur, les ions halogénures étant plus entraînés que l'ion argent ; on recherchera l'influence de la lumière sur les précipités d'halogénure d'argent ; quant à l'influence de la température sur la solubilité des précipités, on se reportera au chapitre de Thermodynamique, à la rubrique correspondante.

CRISTAUX MIXTES.

Les précipités, en recristallisant, perfectionnent peu à peu leur structure cristalline en excluant d'eux-mêmes tous les éléments de la précipitation susceptibles d'introduire des distorsions dans leur réseau cristallin.

Mais il existe entre les halogénures d'argent une grande affinité des propriétés chimiques et physiques, plus particulièrement cristallines, si bien que la présence simultanée de différents halogénures dans un même réseau cristallin ne provoquent pas de distorsions trop sensibles de celui-ci, les rayons ioniques étant très voisins.

Aussi, si la solution mère contient deux ou trois ions halogénures, le cristal d'halogénure d'argent en formation se construira à l'aide de tous les ions X^- présents tout en respectant les valeurs des produits de solubilité qui commandent la précipitation de chacun de ces halogénures : les cristaux ainsi formés sont des cristaux mixtes.

1°) Cas d'une précipitation théorique.

Prenons comme exemple une solution contenant des ions Br^- et Cl^- , que l'on précipite par Ag^+ ; les produits de solubilité sont les suivants :

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] = K_1 \cdot BrAg = Ps_{BrAg}$$

et

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_2 \cdot ClAg = Ps_{ClAg}$$

Théoriquement tout au moins, Br^- ou Cl^- si sa concentration est relativement très élevée, précipitera le premier jusqu'à ce que le rapport des concentrations des deux ions halogénures dans la solution mère, étant devenu celui des produits de solubilité, Br^- et Cl^- entreront en compétition pour se combiner avec l'ion Ag^+ . Cette valeur du rapport des deux produits de solubilité est connue ; le calcul est le suivant :

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{Ps_{BrAg}}{Ps_{ClAg}} = \text{constante} = \frac{10^{-10}}{10^{-16}} = 10^6 = 1.000.000$$

Lorsque cette valeur est vérifiée, les deux ions halogénures Br^- et Cl^- précipiteront ensemble afin que le rapport $[Br^-] / [Cl^-]$ reste constant.

Si le précipité est mis dans l'impossibilité de se remanier par redissolution-recristallisation, sa structure sera hétérogène puisqu'au début nous aurons généralement une précipitation de Br^- seul, avec un apport ultérieur de $Br^- + Cl^-$; s'il peut recristalliser, le précipité sera homogène, les ions Cl^- et Br^- étant répartis au hasard dans la structure cristalline, mais en équilibre ionique avec la solution surnageante.

2°) Cas des précipitations réelles.

On insistera préalablement sur le fait que l'étude de la formation expérimentale des cristaux mixtes est généralement faite, par les différents auteurs, dans des conditions qui ne sont pas réelles de titrages argentopotentiométriques bien conduits ; en effet, la concentration de l'halogène le plus soluble, est généralement beaucoup trop élevée, étant donné les produits de solubilité, pour que cet halogénure ne commence à précipiter théoriquement, qu'après le point équivalent du premier halogénure. Ainsi par exemple, BOWERS, L. HSU et GOLDMAN (339) expérimentent sur des mélanges KBr et NaCl, chacun d'eux à la concentration initiale $2,66 \cdot 10^{-3}$ M.

Dans le cas des précipitations réelles des XAg, l'adsorption et la possibilité de former des cristaux mixtes, amènent une précipitation précoce de l'halogénure le plus soluble. Cependant, la parenté des cristaux XAg n'est pas assez étroite pour que n'apparaissent pas expérimentalement des preuves de divergence dans la coprécipitation de leurs cristaux mixtes. Enfin, les conditions de la précipitation peuvent s'opposer à la mise en équilibre ionique avec la solution mère.

a) Adsorption et formation de cristaux mixtes facilitent la coprécipitation.

Cl^- s'adsorbe fortement sur le précipité de BrAg en formation, et ce phénomène n'est pas limité au cas des ions Br^- et Cl^- . KOLTHOFF et EGGERTSEN (105) ont établi comme règle générale, que lorsqu'un composé légèrement soluble BC, est précipité d'une solution contenant un composé A, pouvant se combiner avec C, en donnant AC, susceptible de former des cristaux mixtes avec BC (c'est le cas des ions I^- , Br^- , Cl^- , et Ag^+) il y aura coprécipitation de AC avec BC ; ceci se produira même si AC n'était pas théoriquement précipitable, car trop loin de la saturation.

PUNGOR et KONKOLY THEGE (352) ont étudié la coprécipitation dans le titrage de I^- par une solution standard Ag^+ , en présence d'un autre anion précipitable par Ag^+ . La quantité de cette anion coprécipitée avec I^- est représentée par un excès de volume d'ion titrant Ag^+ . Si l'on compare les volumes d'excès d'ion titrant et les rayons ioniques des anions coprécipités, les volumes sont inversement proportionnels au carré du rayon ionique de ces anions. Les calculs ont été valablement appliqués aux ions Cl^- , Br^- , SCN^- , $\text{SO}_4^{--} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{PO}_4^{--} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; en donnant au rayon ionique de Cl^- , la valeur 1,81 Å, les valeurs pour les rayons ioniques des ions ci-dessus sont respectivement : 1,98 2,75 5,4 et 5,5. Aussi on peut conclure que la coprécipitation au point équivalent des iodures diminuera rapidement dans l'ordre des anions ci-dessus.

Il est possible que l'étude de la formation progressive des cristaux mixtes, pour être complète, doive tenir compte du comportement différent de l'ion Ag^+ et des ions X^- dans la recristallisation des précipités de XAg . On rappellera, d'après KOLTHOFF et YUTSY (47), que Br^- pénètre rapidement dans les précipités ClAg par un processus qui ne serait pas celui de la simple recristallisation. On peut supposer que les ions Br^- s'adsorbent rapidement à la surface des précipités ClAg , puisque BrAg est plus insoluble. Ag^+ dont la plus grande mobilité dans les précipités XAg est connue, POLETITSKII et MURIN (144), jouerait alors le rôle prédominant d'intermédiaire en migrant de Cl^- vers Br^- ; Cl^- en excès pourrait alors se libérer du précipité.

Finalement, la précipitation de l'halogénure le plus soluble commencera plus tôt que prévu du fait de l'adsorption et de la coprecipitation ; en fin de précipitation, la quantité surnageante de l'halogénure le plus insoluble sera certainement inférieure à celle calculée théoriquement à partir des produits de solubilité.

b) La formation des cristaux mixtes XAg se heurte aux particularités physiques des ions coprecipités.

En effet, si les cristaux de ClAg et BrAg appartiennent au même système cristallin que ClNa , les cristaux de IAg appartiennent en réalité au système cristallin de ZnS . Il s'en suivra que si ClAg et BrAg peuvent former toute une série de solutions solides, l'un dans l'autre, selon PALKIN (102), sans qu'il y ait perturbation dans leur structure cristalline, il n'en est plus de même pour IAg avec BrAg ou ClAg .

Ainsi, selon LUNDE (103), si l'on précipite un mélange de IK 0,1 N avec BrK 0,1 N, par NO_3Ag 2 N, on obtient un précipité dont la couleur est plus intense que celle obtenue soit avec I^- , soit avec Br^- ; on a bien obtenu des cristaux mixtes homogènes, mais qui possèdent un réseau cristallin intermédiaire entre celui de IAg et BrAg . De plus, l'existence d'un cristal mixte homogène n'est possible que lorsque le précipité contient moins de 50 % de IAg : en effet, si le précipité contient moins de 50 % de IAg , le cristal mixte homogène appartient au type ClNa ; si le précipité contient plus de 50 % de IAg , on trouve présents, deux sortes de cristaux mixtes :

l'un riche en AgBr , appartenant au type AgBr
l'autre riche en AgI , du type AgI .

De même d'après BARTH et LUNDE (104), si on étudie les cristaux mixtes AgI-AgBr , obtenus par précipitation puis séchés à 110°C , les rayons X révèlent la formation de cristaux mixtes homogènes si le précipité contient 50 % de IAg , mais par contre révèlent l'existence de cristaux mixtes hétérogènes, ayant à la fois une disposition cristalline de NaCl et de ZnS , lorsque IAg est dans la proportion de 75 %.

D'autre part, en étudiant la formation progressive des cristaux mixtes $\text{BrAg} - \text{IAg}$, lors de la précipitation de $\text{KBr} + \text{KI}$ par NO_3Ag , RAYNAUD et POURADIER (226) ont montré que si Br^- dans le précipité est inférieur à 4 %, la phase cristalline est homogène et appartient au système hexagonal ; entre 4 et 58 % de Br^- , le précipité est hétérogène et formé de deux phases mutuellement saturées. Enfin, au delà de 58 %, les cristaux sont de type cubique. Ces auteurs ont donc distingué trois zones au lieu de deux pour les précédents, leur technique d'analyse devant être plus fine.

Par conséquent, la parenté des cristaux d'iodure d'argent avec ceux de chlorure d'argent et de bromure d'argent est assez lointaine ; aussi, il est possible que lorsque I^- est l'un des halogénures précipités, on observe un remaniement du précipité au cours de la précipitation, pouvant se traduire par l'apparition d'une zone d'instabilité dans les potentiels mesurés par l'électrode. Tout au moins, les particules du précipité présenteront des caractéristiques variant selon la plus ou moins grande proximité du point équivalent de l'halogénure le plus insoluble ; ainsi d'après WRISHER et CERNICKI (297), une étude des cristaux mixtes, XAg , au microscope électronique, cristaux obtenus par précipitation d'un mélange de deux halogénures en proportion connue, par NO_3Ag , en quantité variable, permet les observations suivantes :

- 1) Les dimensions des particules sont différentes selon que le point équivalent de l'halogénure le plus insoluble est ou non dépassé.
- 2) Les particules formées ont des formes qui ne correspondent à aucun des deux halogénures d'argent en précipitation.
- 3) L'halogénure d'argent le plus insoluble ne précipite plus sous sa forme habituelle lorsque même, de faibles quantités de l'autre halogénure sont présentes.

Donc l'interaction des deux halogénures dans leur précipitation est très importante.

Le fait que la parenté des cristaux mixtes n'est qu'approchée, est souligné également par les expériences de JAMES et VANSELOW (281), sur les vitesses de dissolution des halogénures d'argent, en fonction de la concentration de l'halogénure en excès dans la solution.

D'après ces auteurs :

- 1) La vitesse de dissolution diminue puis augmente avec
 - la concentration de Cl^- , pour AgCl
 - la concentration de Br^- , pour AgBr ,

et les cristaux mixtes = $\text{AgCl} - \text{AgBr}$
 $\text{AgBr} - \text{AgI}$.

2) La vitesse de dissolution augmente presque linéairement avec la concentration de Cl^- pour AgBr .

et les cristaux mixtes $\text{AgCl} - \text{AgBr}$
 $\text{AgBr} - \text{AgI}$.

On remarquera en particulier qu'il n'y a pas symétrie d'action de Br^- vis-à-vis de $\text{AgBr}-\text{AgI}$, et Cl^- vis-à-vis de $\text{AgCl}-\text{AgBr}$, Br^- et Cl^- étant dans chacun des cas, l'ion X^- , le plus soluble.

c) L'homogénéité du précipité dépend de la possibilité de mise en équilibre ionique permanent avec la solution mère.

Il a été montré que la nature du précipité, colloïdal ou floculé, donnait lieu à une distribution, homogène ou hétérogène, des ions dans le précipité XAg formé :

1) Si le précipité reste à l'état colloïdal, d'après KOLTHOFF et EGGERTSEN (105), le précipité sera à tout moment en équilibre avec les ions restés dans la solution mère : en tout point du précipité se trouve la même composition chimique.

2) Si le précipité flocule au fur-et-à-mesure de sa formation, toujours d'après KOLTHOFF et EGGERTSEN (105), seule la surface du précipité est à un instant donné en équilibre avec les ions de la solution mère ; ainsi, le précipité se constitue en couches concentriques de composition progressivement variable ; la distribution des ions est alors hétérogène ; KOLTHOFF et EGGERTSEN (105) en ont fait une étude détaillée, en se référant aux travaux de DOERNER et HOSKINS.

~~Cette séparation est absolue.~~ Cette séparation ne doit pas être considérée comme absolue ; ainsi d'après BOWERS, LAURA, HSU et GOLDMAN (339), dans le cas d'un dosage potentiométrique d'un mélange $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, en présence d'agents floculants, tels que $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, ou NO_3K , les courbes de titrage seraient plus proches de celles supposant une distribution homogène des ions X^- dans le précipité.

De plus, BOWERS, HSU et GOLDMAN (339) ont été surpris par le fait que les précipités, floculés, hétérogènes, de BrAg , d'un mélange $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ à des concentrations initiales élevées de l'ordre de $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, donnaient des précipités BrAg beaucoup plus purs au point équivalent de BrAg , qu'en milieu colloïdal ; pour expliquer ce phénomène, ils durent supposer que BrAg en floculant expulse de sa structure la majorité de ClAg , d'où une purification très nette de BrAg . On a d'ailleurs indiqué précédemment que sur un précipité floculé et déchargé, l'adsorption ne dépendait que du précipité et non plus de la concentration des ions dans la solution, ce qui est une explication de l'observation de ces auteurs.

1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study.

2. The second part of the report is a detailed description of the methods used in the study.

3. The third part of the report is a discussion of the results of the study.

4. The fourth part of the report is a conclusion and a list of references.

5. The fifth part of the report is a list of appendices.

6. The sixth part of the report is a list of figures and tables.

7. The seventh part of the report is a list of footnotes.

8. The eighth part of the report is a list of abbreviations.

9. The ninth part of the report is a list of symbols.

Finalement, la parenté des halogénures d'argent conduit à des alliances entre structures voisines, $\text{I}Ag$ étant le plus différent des trois $\text{X}Ag$. Pratiquement, on peut en déduire la règle suivante :

1) Si l'halogénure le plus soluble est à concentration élevée, il faudra placer le précipité dans des conditions telles que la coagulation soit rapide, et avoir un précipité hétérogène.

2) Si au contraire on a pris soin de ~~porter~~ la concentration de cet halogénure à des dilutions suffisantes pour que sa précipitation ne commence qu'après le point équivalent de $\text{X}Ag$ le plus insoluble, on maintiendra le précipité dans l'état colloïdal, afin que le précipité soit homogène et en équilibre permanent avec la solution surnageante.

FORMATION DE COMPLEXES SOLUBLES ET PRECIPITATION.

Certains ions ont la possibilité d'entrer dans des combinaisons moléculaires appelées "complexes", qui les dissimulent à leur réactif habituel, en particulier aux réactifs qui les précipitent. Il est évident que si X^- , Ag^+ ou $\text{X}Ag$ entrent dans de tels complexes, on pourra observer des modifications dans les courbes des dosages argentopotentiométriques, telles que retard à la précipitation, déformation des courbes de titrage, déplacement des points équivalents...

Les preuves de l'existence de ces complexes, dans le cas des précipités d'halogénure d'argent, sont bien établies ; on étudiera ensuite les facteurs expérimentaux favorisant la formation des complexes, en supposant des réactifs étrangers à la précipitation avec $\text{X}Ag$ dissous, $\text{X}Ag$ précipité, Ag^+ , X^- , ou encore de X^- avec $\text{X}Ag$; nous montrerons, dans chaque cas, la modification correspondante des courbes de précipitation ; par la suite et par une démarche inverse, on pourra, d'une modification de la courbe de précipitation, préciser la nature du complexe formé. Les valeurs des constantes de dissociation de quelques-uns de ces complexes seront données en se référant aux travaux de FORBER et COLL. (112).

1°) Les halogénures d'argent sont susceptibles d'entrer dans la formation de complexes.

YATSIMIRSKII et SHUTOV (202) ont pu donner la chaleur de formation de quelques complexes à base d'iodure, ce qui apporte en plus des preuves physiques ou chimiques, une preuve thermodynamique de l'existence de ces complexes.

L'existence des complexes avec les halogénures d'argent est depuis longtemps établie; normalement, en l'absence de la formation de complexes et du fait de la relation d'équilibre :

$$\frac{[X^-] \cdot [Ag^+]}{[XAg]} = \text{constante}$$

Toute augmentation de Ag^+ diminue la concentration de Cl^- , puisque XAg est à saturation ; donc à concentration maxima invariable, la quantité de $ClAg$ précipitée aura augmentée ; de même si l'on fait croître X .

a) Formation de complexes solubles avec NO_3Ag .

D'après PINKER, FREDERIC et SCHEPMANS (106), on observe que si la solubilité de $ClAg$ diminue lorsque l'on fait croître la quantité du réactif précipitant NO_3Ag , cette concentration après avoir atteint une valeur minima pour NO_3Ag égal à 0,003 mole par litre, prend ensuite une valeur croissante, retrouve la solubilité dans l'eau pure, pour une concentration en NO_3Ag de 0,4 mole par litre ; elle continue encore à s'élever avec la concentration de NO_3Ag , si bien que pour NO_3Ag supérieur à 0,25 M, tout $ClAg$ se trouve complexé sous la forme $(Ag_2Cl)_3 NO_3$ ou $(Ag_3Cl_2)NO_3$.

Pour PINKER et HAUGEN (109), pour un précipité colloïdal de $ClAg$, 20 % de Ag^+ est complexé pour une concentration de chlorure de 0,0001 N, et 100 % pour 0,05 N.

b) Formation de complexes solubles avec les halogénures.

Ce phénomène est également vrai, si au lieu de faire croître NO_3Ag , on élève peu à peu la concentration en ClK de la solution contenant $ClAg$; ainsi PINKER et BERKOLAIIKA (107) ont montré que si la solubilité de $ClAg$ atteignait une valeur minima de $8,13 \cdot 10^{-7}$, pour KCl égal à 0,02 M, elle retrouvait la valeur de la solubilité de $ClAg$ dans l'eau pure, pour KCl égal à $1,42 \cdot 10^{-5}$ mole par litre ; pour $[KCl] = N$, la solubilité atteint $1,19 \cdot 10^{-4}$ mole par litre. D'après ces deux auteurs, déjà avec KCl égal à 10^{-4} N, la moitié de Ag^+ serait sous forme complexée, et pour la valeur 0,25 N, tout Ag^+ est complexé.

c) Influence de la nature de l'anion.

D'après BEDEL (108), si la solubilité de $ClAg$ varie de $4,34$ à $4,95 \cdot 10^{-4}$ moles par litre, en présence de différents cations, H^+ , Li^+ , Ba^{++} , Mn , cette solubilité atteint $6,9 \cdot 10^{-4}$ pour une concentration de NO_3Na égale à 17,87 grammes par litre ; par conséquent, l'ion nitrate est plus complexant que l'ion Cl^- ; on verra, dans des expériences rapportées dans la partie expérimentale de cette thèse, qu'effectivement les ions nitrates en con-

centration élevée perturbent les courbes de précipitation, en particulier des dosages de Cl^- .

d) Influence de la nature du cation en excès.

D'après PINKER et HAUGEN (109), étudiant la solubilité de ClAg colloïdal et fraîchement précipité, la solubilité de ClAg est de $2,88 \cdot 10^{-7}$, pour NaCl 0,05 M, et de $2,51 \cdot 10^{-7}$ mole par litre pour KCl 0,05 M.

La différence des solubilités est significative de l'influence des cations.

On peut également montrer la différence de pouvoir complexant, entre différents cations, en recherchant les concentrations donnant une solubilité minima à ClAg ; PINKER et TIMMERMANS (110) ont effectué cette expérience et ont obtenu les chiffres suivants, sur ClAg :

$3,63 \cdot 10^{-7}$ M avec KCl ou NaCl
 $4,17 \cdot 10^{-7}$ M avec LiCl
 $4,47 \cdot 10^{-7}$ M avec HCl .

Donc, la masse atomique du cation augmente le pouvoir complexant.

e) Influence du solvant.

La constante de stabilité des complexes, d'après KRATOCHVIL et TEZAK (231), augmente comme diminue la constante diélectrique du milieu. Or on constatera, en se rapportant à un tableau de ce chapitre de la précipitation, que la constante diélectrique du solvant mixte, eau plus solvant organique, est d'autant plus petite que le pourcentage de solvant organique est plus élevé.

La formation de complexes est donc plus importante en solvant organique ; ainsi KOCH (111) étudiant la solubilité de l'iodure d'argent dans l'acétone, montra que si IAg est sensiblement insoluble dans l'acétone, plus de 3 grammes sont solubilisés dans 50 cm^3 d'une solution INa N/10 ; l'auteur a conclu de ces expériences, que 3 molécules de IAg s'unissent à une molécule d'iodure alcalin, pour donner le complexe soluble $1(\text{IAg})_3$. AgCl et AgBr se dissolvent rapidement aussi, dans une solution acétonique de INa .

Ces expériences de KOCH (111) montrent que les complexes solubles, dans le cas des halogénures d'argent, se forment en quantité importante, lorsque le solvant utilisé pour les titrages contient un pourcentage élevé de solvant organique.

En conclusion, la réalité des complexes solubles est révélé en étudiant la solubilité des halogénures d'argent en fonction de concentrations croissantes de l'élément complexant ; ces complexes solubles se forment en présence de concentrations même modérées de NO_3Ag , ou d'ions halogénures ; même l'ion nitrate est un ion complexant de ClAg ; la nature du cation influe légèrement sur le pouvoir complexant ; enfin, ces phénomènes sont encore plus importants en solvant organique.

2°) Influence de la formation de complexes sur la forme des courbes de titrage.

Il est intéressant de rechercher selon la nature du complexe formé la modification correspondante dans la forme des courbes de dosage argentopotentiométrique.

On étudiera les différents cas possibles ; d'abord on supposera que XAg dissous est complexé, puis que c'est XAg précipité ; on supposera ensuite que c'est X^- ou Ag^+ qui le sont, soit indépendamment par des molécules n'intervenant pas directement dans la précipitation, soit X^- avec XAg précipité, ou inversement, Ag^+ avec XAg précipité.

a) XAg dissous est l'élément complexé.

Dans ce cas, une partie du précipité XAg va repasser en solution à l'état de XAg dissous, et l'équilibre :

$$\frac{[\text{X}^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{XAg}]} = P_{\text{XAg}}$$

sera rétabli, tant qu'il restera en présence de la solution mère, une phase insoluble d'halogénure d'argent ; les courbes de précipitation ne seront pas modifiées, si ce n'est que le début de précipitation s'en trouvera retardé.

b) XAg précipité, est l'élément complexé.

Comme XAg précipité fait partie d'une autre phase que la solution en titrage, l'équilibre des ions halogénures, argent, et des molécules XAg dissoutes, sera respecté, et les courbes de précipitation ne seront pas modifiées.

c) X^- ou Ag^+ sont complexés.

Dans ce cas, l'équilibre des ions et molécules, tel qu'il est défini ci-dessus, est déplacé avec dissociation compensatrice de ClAg dissous, cette forme de ClAg se reconstituant à partir de ClAg précipité ; cette dissociation de ClAg dissous, produit une libération d'ions Ag^+ ou X^- , selon le cas : le rapport

$$E = f(\text{Ag}^+ \text{ surnageant})$$

Courbe en
l'absence de
complexe

Courbe avec
complexe

Ag^+ ajouté

Ag^+ complexé $n > 1$

Fig. (52)

$$E = f(\text{Ag}^+ \text{ surnageant})$$

X^- complexé $n = 1$

Ag^+ complexé $n = 1$

Ag^+ ajouté

Fig. (51)

$$E = f(\text{Ag}^+ \text{ surnageant})$$

Courbe
avec
complexe

Courbe en l'absence
de complexe

Ag^+ ajouté

X^- complexé $n > 1$

Fig. (53)

des concentrations $|X^-| / |Ag^+|$, est alors différent, et la courbe de titrage est modifiée.

1° Cas : complexes avec Ag^+ .

La réaction de formation réversible du complexe, aboutit à un équilibre obéissant à la relation :

$$k = \frac{|C_x^-| \cdot |Ag^+|^n}{|C_xAg_n|} \quad (157)$$

En l'absence de la formation d'un complexe, la concentration en ions Ag^+ ne serait pas $|Ag^+|$, mais $|Ag^+| + n(C_xAg_n)$ (158).

Avec la formation d'un complexe, la quantité d'ions Ag^+ dissimulée, exprimée en %, relativement à la quantité totale d'ions Ag^+ , est :

$$a\% = \frac{n |C_xAg_n|}{|Ag^+| + n |C_xAg_n|} \quad (159)$$

et en tenant compte de (157)

$$a\% = \frac{n |C_x^-| \cdot |Ag^+|^n}{k |Ag^+| + n |C_x^-| \cdot |Ag^+|^n} \cdot 100 \quad (160)$$

ou

$$a\% = \frac{|C_x^-|}{\frac{k |Ag^+|}{n |Ag^+|^n} + |C_x^-|} \cdot 100 \quad (161)$$

Cette dernière formule va permettre, selon la valeur donnée à n , de déterminer la modification de la courbe de précipitation.

1) $n = 1$

Par application de la formule (161), la quantité complexée des ions Ag^+ est donc :

$$a\% = \frac{|C_x^-|}{k + |C_x^-|} \cdot 100$$

Cette quantité complexée représente un pourcentage constant des ions Ag^+ non précipités, indépendante de la concentration en ions Ag^+ , pourvu que C_x^- soit à une concentra-

tion suffisamment élevée pour être considéré comme étant à concentration constante ; cette supposition semble correspondre au cas général, les éléments même de la précipitation des halogénures d'argent n'étant pas complexés dans les conditions habituelles de titrage.

Dans ces conditions, un même pourcentage d'ions Ag^+ sera donc dissimulé tout au long du dosage ; une illustration de ce phénomène est donnée par la fig. (51) ; dans ce schéma, où on a porté les concentrations Ag^+ surnageant, traduites en potentiel d'électrode en fonction des quantités Ag^+ ajouté ; le décalage entre les deux courbes (en l'absence de complexe ou avec formation d'un complexe) augmente évidemment au fur-et-à-mesure que la concentration Ag^+ surnageante devient plus importante, mais du fait de l'utilisation des logarithmes, il s'en suit que ces courbes sont parallèles voir la figure (51).

Il est évident que la formation de complexes est plus nette aux fortes concentrations, si l'on porte en ordonné $[\text{Ag}^+]$ au lieu de $\log [\text{Ag}^+]$.

Note : De nombreux auteurs ont montré que selon les concentrations, c'est l'un des nombreux complexes en formation qui prédominait ; dans ce cas, on devra scinder la courbe de précipitation en différentes parties, chacune d'elle correspondant à un complexe déterminé.

2) n est quelconque.

Dans ce cas, la quantité complexée augmente avec la concentration des ions Ag^+ , et cela d'autant plus que n a une valeur plus grande ; un tel phénomène se traduit sur les courbes potentiel d'électrode = $f(\text{Ag}^+ \text{ ajouté})$, comme schématisé sur la fig. (52). La déformation de la courbe sera d'autant plus importante que $[\text{Ag}^+]$ et n seront plus élevés ; comme dans le cas précédent, en portant le potentiel d'électrode en fonction de Ag^+ ajouté, du fait de l'intervention d'un facteur logarithmique, le phénomène de formation de complexe sera apparemment d'une amplitude moins importante ; aussi, il serait plus intéressant de porter en ordonnée, non pas la valeur du potentiel d'électrode, mais la valeur correspondante des ions Ag^+ surnageant, valeur qui peut être facilement calculée à partir des formules du potentiel d'électrode.

De toute manière, la formation d'un complexe avec Ag^+ , diminue la concentration des ions Ag^+ libres ; par conséquent il faudra ajouter plus d'ions Ag^+ pour atteindre le point équivalent, qu'il n'en aurait fallu en l'absence de complexe : ainsi X^- sera estimé plus grand qu'il ne l'est en réalité.

Ag^+ surnageant

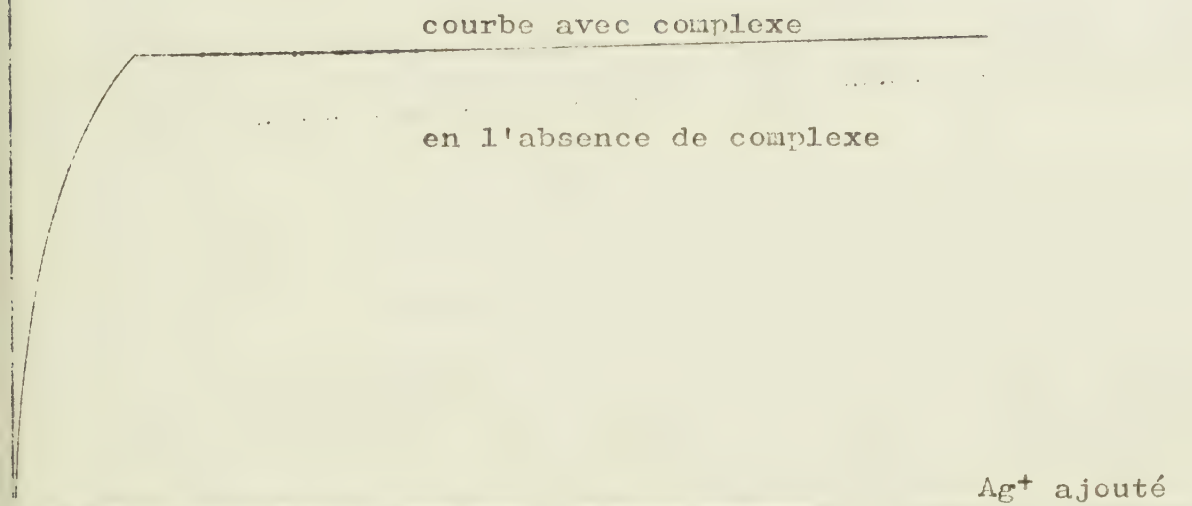
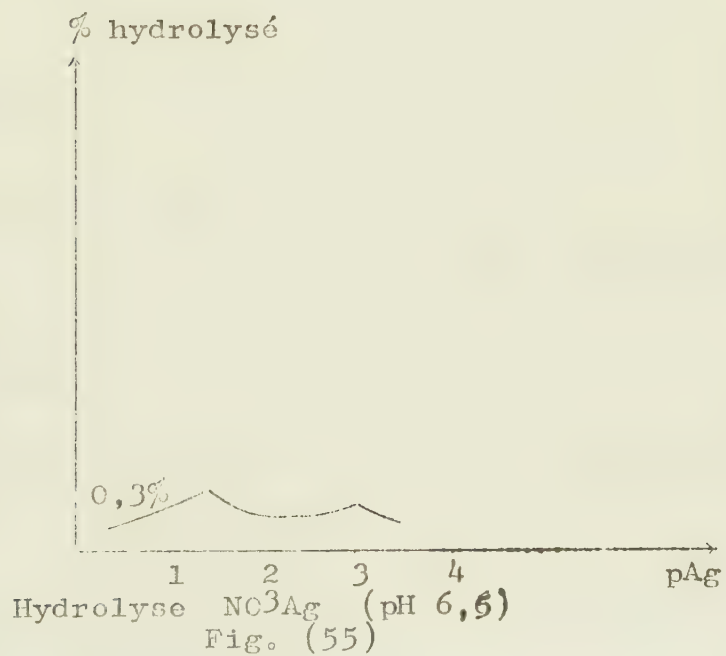


Fig. (54)



2° Cas : complexes avec X^- .

Le raisonnement utilisé dans le cas précédent est applicable au cas des complexes avec X^- ; si $n = 1$, on se reportera au schéma de la fig. (51) : dans ce cas, la courbe de précipitation avec formation de complexes précède la courbe normale.

Si n égal 1, la divergence des deux courbes sera surtout importante du côté des concentrations élevées en ions X^- , donc aux faibles valeurs de Ag^+ surnageant, comme cela est schématisé sur la fig. (53).

Notons que dans le cas des complexes avec X^- , les points équivalents sont estimés plus petits qu'il ne le sont en réalité.

d) Complexes entre X^- et XAg .

La formation de tels complexes amène une redissolution correspondante de XAg précipité : il revient au même de considérer que cette action se fait avec XAg dissous (qui rétablit sa concentration initiale par redissolution de XAg précipité), ou d'estimer qu'elle se fait directement avec XAg précipité.

Au début des courbes de précipitation, la formation de complexes solubles retarde la précipitation. fig. (54).

Comme dans l'équation donnant la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe :

$$\frac{|X^-|^n \cdot |XAg|}{|X_nXAg|} = k$$

on a $|XAg|$ constant, on peut écrire :

$$\frac{|X^-|^n}{|X_nXAg|} = \text{constante.}$$

1° Cas : $n = 1$

La quantité complexée de XAg est proportionnelle à la concentration X^- libre, et l'on retrouve le problème étudié dans le cas où seul X^- est complexé.

2° Cas : n est quelconque.

La quantité complexée sera d'autant plus élevée que $|X^-|$ et n auront des valeurs plus élevées ; ce cas a déjà été étudié avec X^- seul élément complexé.

Cependant si tout XAg précipité se solubilise par formation de complexes solubles, XAg dissous ne demeurant plus constant, diminue en dessous de sa valeur maxima de saturation.

e) Complexe entre Ag^+ et XAg .

On pourrait raisonner comme précédemment, en donnant à n soit la valeur 1, soit une valeur quelconque.

Notons qu'une telle formation de complexe n'a pas été signalée, d'autant plus que Ag^+ est habituellement monovalent.

3°) Formule des complexes qui ont été identifiés.

De nombreuses expériences ont été réalisées par différents auteurs.

Il est possible que la méthode d'étude des complexes par la mesure de la "surface potentiométrique", mise au point par J. LEFEBVRE (70), et qui semble être une méthode très fine d'analyse de ces complexes, puisse être appliquée avec intérêt aux complexes pouvant se former éventuellement au cours de la précipitation des halogénures d'argent.

D'une façon générale, d'après LIESER, les constantes de dissociation diminuent en passant de Cl^- à Br^- et à I^- .

a) Complexes en excès XK .

1) $ClAg$ avec ClK .

D'après FORBER et COLL.(112) étudiant la solubilité de $ClAg$ dans une solution concentrée de Cl^- , aux basses concentrations, l'ion complexé qui domine est $(AgCl_2)^-$, entre 1,5 N et 0,5 N, ce serait $(AgCl_3)^{--}$ qui serait quantitativement plus important, et aux concentrations élevées $(AgCl_4)^{---}$.

Selon IDC LEDEN (190) étudiant la solubilité de $ClAg$ dans des solutions $NaCl$, le produit de solubilité de $ClAg$ atteint $1,05 \cdot 10^{-10}$ en solution $NaCl$ M et $1,4 \cdot 10^{-10}$ dans $NaCl$ 5 M. En solution $NaCl$ M, 80 à 90 % de $AgCl$ total est trouvé sous forme de $AgCl_3^{--}$, et en solution $NaCl$ 5 M, 33 à 50 % de Ag^+ est sous la forme $AgCl_4^{---}$, le reste étant encore sous la forme $AgCl^{--}$.

2) $BrAg$ avec $BrNa$.

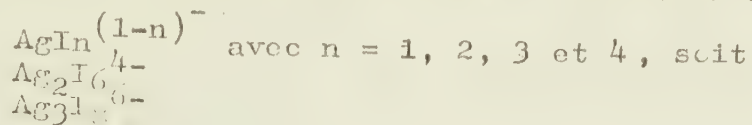
Pour LIESER (266), les complexes successifs seraient les suivants :

$AgBr_2^-$ pour $NaBr$ compris entre 10^{-5} et 10^{-3} N
 $AgBr_3^{--}$ entre 0,1 et 0,2 N
 $AgBr_4^{---}$ au dessus de 2 N.

3) I_{Ag} avec IK ou INa.

D'après GOLUB (217), pour I_{Ag} dans les solutions d'iodure de potassium, aux faibles concentrations IK, le complexe formé est très probablement AgI_2^- ; à des concentrations plus importantes, le complexe présent est surtout constitué par AgI_3^{--} et pour (IK) 1,6 M, AgI_4^{---} .

Selon LEDEN (257), les complexes entre les ions I^- et Ag^+ seraient les suivants : AgI_3^{--} , AgI_4^{---} , $\text{Ag}_2\text{I}_4^{4-}$ et $\text{Ag}_3\text{I}_8^{5-}$. Dans un autre article, LEDEN³ (273), il y aurait en augmentant la concentration en ions I^- , la série suivante :

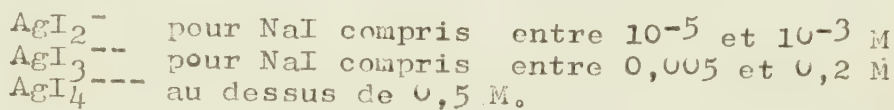


A de plus hautes concentrations



D'ailleurs si on cherche à déterminer les complexes formés par une méthode potentiométrique, on arrive à déterminer un nombre de complexes très grand relativement à celui que l'on peut mettre en évidence par une méthode de mesure des produits de solubilité.

Pour LIESER (266), les valeurs seraient les suivantes, pour I_{Ag} avec INa.



BERNE et WEIL (312), confirment l'existence de complexes $\text{Ag}_m\text{I}_{(2m+2)}^{(m+2)-}$; mais la formation des chaînes serait coupée par formation de cycles du type $\text{Ag}_m\text{I}_{2m}^{m-}$, avec comme valeur maxima $m = 4$, soit $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$.

En conclusion, plus les méthodes de recherche sont fines, plus le nombre des complexes déterminés est grand. Ce nombre devient si important que SCHULZ et TEZAK (200) ont douté de la réalité de ces complexes en tant que quantités indépendantes; ces deux auteurs ont pu montrer en effet, en étudiant la solubilité de I_{Ag} dans IK et INa, comme les ions complexes formés ne le sont pas stœchiométriquement, que l'on ne devrait parler que d'associations en proportions variables de Ag et I, et non pas établir des formules définies comme KAgI_2 et K_2AgI_2 , que l'on peut trouver dans la littérature et qui seraient erronées.

b) Complexes avec excès NO_3Ag .

Selon LIEDER (265), pour IAg , s'appuyant sur des mesures cryoscopiques et conductimétriques, dans les solutions NO_3Ag , IAg donnerait le complexe Ag_2INO_3 , dans les solutions 1 M et $\text{Ag}_3\text{I}(\text{NO}_3)_2$ pour des solutions 2 M, et au dessus ; de plus des expériences avec Ag^{110}I , auraient montré qu'il y a l'équivalence des atomes Ag dans $\text{Ag}_3\text{I}(\text{NO}_3)_2$.

De façon plus générale, LIESER (327), les complexes de AgCl , AgBr et AgI en excès NO_3Ag jusqu'à 2 M, seraient du type $[\text{Ag}_2\text{X}]^+$ et $[\text{Ag}_3\text{X}]^{++}$, mais il n'existerait pas de complexes polynucléaires tels que $[\text{Ag}_3\text{X}_2]^+$. Les complexes $[\text{Ag}_2\text{X}]^+$, plus stables que les complexes $[\text{AgX}_2]^-$, *par contre la stabilité des complexes $[\text{AgX}]^{++}$ serait voisine de celle de $[\text{AgX}_3]^{--}$*

c) Complexes avec d'autres substances que celles participant à la précipitation.

On citera les complexes entre XAg et NH_4OH ou XNH_4 , étudiés en particulier par LEDEN et PERSSON (351), et qui seraient du type $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n\text{X}_{1-n}$. SLUYTERS, WIJNEN et VAN DEN HUL (354) ont également étudié ces complexes entre les pH 2 et 12, avec une électrode Ag/Ag^+ .

Egalement les complexes entre les ions Cl^- et Fe^{+++} plus particulièrement dans les solvants hydroorganiques.

3°) Valeurs des constantes d'équilibre des complexes.

On trouvera dans la littérature de très nombreuses valeurs. Nous ne citerons que celles de LIESER (266).

Complexes	Constante d'équilibre	Zone de concentration
$[\text{AgCl}]$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	10^{-4} à $10^{-2} \text{ N } \text{NaCl}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-2} à $2 \cdot 10^{-1} \text{ N } \text{NaCl}$
$[\text{AgCl}_3]^{--}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	
$[\text{AgBr}]$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	10^{-6} à $10^{-3} \text{ N } \text{NaBr}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ N } \text{NaBr}$
$[\text{AgBr}_3]^{--}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	10^{-1} à $2 \cdot 10^{-1} \text{ N } \text{NaBr}$
$[\text{AgBr}_4]^{---}$	~~$6 \cdot 10^{-8}$~~	$> 2 \text{ N } \text{NaBr}$

Complexes	Constante d'équilibre	Zone de concentration
AgI	$2,6 \cdot 10^{-7}$	10^{-7} à 10^{-5} N, NaI
AgI_2^-	$1,8 \cdot 10^{-12}$	10^{-5} à 10^{-3} N, NaI
AgI_3^{--}	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-1}$ N, NaI
AgI_4^{---}	$8 \cdot 10^{-14}$	10^{-5} N, NaI

Note : Pour SHCHIGOL (113), la constante de dissociation de $AgCl_2^-$ serait :

$$\frac{|AgCl| \cdot |Cl^-|}{|AgCl_2^-|} = 2,3 \cdot 10^{-6}$$

En conclusion de cette étude sur la possibilité de la présence de complexes solubles au cours de la précipitation, on retiendra que la formation de complexes, dans le cas des halogénures d'argent est un phénomène qui ne doit pas être négligé, surtout si on utilise un solvant organique ; on notera également que la formation de ces complexes déforme les courbes de précipitation, et cela d'autant plus que n, indice du complexe, est plus élevé ; les points équivalents sont avancés ou retardés selon que l'élément complexé intéresse l'ion halogénure ou l'ion argent ; enfin, la série de complexes se formant selon la concentration dans la solution mère de l'élément complexant, est souvent si grande que SCHULZ et TEZAK ont été conduits à la notion d'association en proportion variable, remplaçant celle de complexes qui sont par définition trop individualisés.

On retiendra également : que si XAg est complexé, la précipitation sera retardée par rapport à la courbe de précipitation normale. Fig. (54).

que si l'on dose une faible quantité d'ions Ag^+ , l'excès de X^- pourra redissoudre le précipité.

Enfin, que si lors du titrage des deux halogénures, si le deuxième halogénure à sel d'argent le plus soluble était à concentration très élevée, le premier au contraire étant à une concentration minime, on ne pourrait écarter l'hypothèse selon laquelle le sel d'argent du premier puisse entrer dans un complexe soluble avec le deuxième halogénure : dans ce cas, une séparation préalable devrait être envisagée.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

INFLUENCE SUR LA PRECIPITATION DE XAg , DU POUVOIR OXYDANT DE LA SOLUTION.

On sait que les halogènes sont déplaçables, des halogénures, par oxydation : aussi dans le cadre des dosages argentopotentiométriques, il est nécessaire d'étudier les répercussions des oxydations susceptibles de se produire au cours de dosages effectués dans des conditions normales, c'est-à-dire en dehors d'une addition d'oxydants à la solution.

On étudiera le cas de l'oxydation des halogénures alcalins sous l'action de l'oxygène de l'air, puis inversement l'action d'une solution de NO_3Ag ajoutée à une solution contenant un halogène à l'état moléculaire X_2 .

1er Cas : Oxydation spontanée des solutions d'halogénures alcalins.

D'après GAND (72), pour une acidité assez élevée, $pH = 1,0$, l'iodure de potassium est partiellement oxydé en I_2 moléculaire, qui ne réagit pas avec l'ion précipitant, Ag^+ , mais est entraîné par le précipité, sans compter les pertes possibles par volatilisation de vapeurs d'iode.

D'autre part, on observe facilement qu'une solution d'iodure alcalin abandonnée plusieurs semaines à elle-même, (la solution étant neutre, libère I_2 moléculaire : la solution jaunit et dégage une nette odeur d'iode.

Les autres halogénures alcalins, bromures et chlorures sont moins sensibles à ces phénomènes d'oxydation.

2ème Cas : Réduction par les ions Ag^+ .

Cependant, si l'on étudie l'action des ions Ag^+ sur une solution aqueuse d'iode, de brome ou de chlore, la réaction d'hydrolyse :



voit son équilibre déplacé du fait de la formation d'un précipité d'halogénure d'argent, et la réaction est alors la suivante :



Parallèlement à la précipitation de $BrAg$, on peut observer une diminution du pouvoir oxydant de la solution ; mais remarquons que seulement un atome de Br, sur deux, est précipité, l'autre donnant un hypobromite.

D'autre part, les vitesses de cette réaction varient beaucoup selon l'halogène expérimenté ; ainsi d'après JOSIEN et SOURESSEAU (115), la vitesse de diminution du pouvoir oxydant est très rapide avec I_2 , lente au contraire avec Br_2 et Cl_2 ; les chiffres seraient les suivants, pour des expériences réalisées à $16^\circ C$.

pour $0,010 I_2 + 0,019 NO_3Ag$, après 10 minutes, le pouvoir oxydant résiduel est de 0 %.

pour $0,010 Cl_2 + 0,020 NO_3Ag$ après 8 heures, il reste encore 71 %.

enfin, avec $0,010 Br_2 + 0,040 NO_3Ag$ en 17 heures, 98 %.

En conclusion, les solutions d'iodures sont les plus oxydables ; elles donnent facilement un dégagement d'iode en pH acide (inférieur ou égale à 1) ; ce pouvoir oxydant est sensible même à la neutralité, après une attente de quelques semaines ; on risque ainsi des pertes d'iode par volatilisation ou entraînement par le précipité. Bromures et chlorures alcalins sont relativement stables.

Au cours du dosage des halogénures par l'ion Ag^+ , 50 % de l'iode déplacé des iodures précipitera, puisque la réaction est complète en 10 minutes. Mais pratiquement dans les conditions habituelles, le chlore et le brome ne seront pas précipitables par Ag^+ .

HYDROLYSE DU NITRATE D'ARGENT.

D'après CARRIERE et GUITER (114), en solution aqueuse, le nitrate d'argent est partiellement hydrolysé ; cette dissociation est assez complexe et ces deux auteurs ont établi, au pH = 6,5, les réactions d'équilibres suivantes pour des concentrations croissantes en NO_3Ag .

Concentration NO_3Ag	Réactions d'équilibre
1 à 0,5 N	$2 Ag + 2 H_2O \rightleftharpoons (AgOH)_2 + 2H^+$
0,5 à 0,040 N	$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$
0,040 à 0,007 N	$Ag^+ + H_2O + 3 NO_3^- \rightleftharpoons (NO_3)_3AgOH + H^+$
0,007 à 0,001 N	$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$

La portion de NO_3Ag hydrolysée est de l'ordre de quelques dix millièmes, et au plus égale à 0,18/100. Les variations du pourcentage de NO_3Ag hydrolysé, sont indiquées sur la Fig. (55).

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

D'après BIEDERMANN et HIETANEN (358), il y aurait bien réellement hydrolyse de NO_3Ag et non formation de complexes polynucléaires, contrairement à la théorie de JOHNSON (128).

En conclusion, l'hydrolyse du nitrate d'argent ne semble pas être un facteur important de la précipitation ; par contre, dans le cas d'un dosage direct, où l'on rechercherait la concentration d'une solution pure de nitrate d'argent, par immersion de l'électrode d'argent suivie de la mesure du potentiel de cette électrode, on introduira une erreur par défaut allant de 1/10.000 à 2/1.000, selon la concentration de la solution de NO_3Ag , et cela en milieu neutre. Remarquons qu'en milieu acide, et d'après les réactions d'équilibre citées ci-dessus, étant donné que les réactions vont se déplacer vers la gauche, le phénomène d'hydrolyse de NO_3Ag pourra être négligé ; de tels dosages devront donc être pratiqués en milieu acide.

SOLUBILITE DES HALOGENURES D'ARGENT DANS QUELQUES SOLVANTS ORGANIQUES USUELS.

On rappellera que :

1°) La solubilité des halogénures d'argent est très diminuée dans les solvants organiques, et cette solubilité peut être, à volonté, fixée à une valeur intermédiaire, pour les solvants mixtes hydro-organiques, en faisant varier les proportions respectives d'eau et de solvant organique. En augmentant la proportion de solvant organique, on diminue en effet la constante diélectrique du milieu ; or, cette constante conditionne la solubilité du sel considéré. C'est ainsi que pour AgBrO_3 , HIROSHI MIYAMOTO (338) a montré qu'il y avait une relation sensiblement linéaire entre $\log. S$, et D , sauf pour D petit.

2°) Influence des solubilités sur l'évolution des précipités : pour l'évolution, en solvants organique, de ces précipités, on se reportera aux dosages expérimentaux effectués dans de tels solvants. On peut cependant, en première approximation, se baser sur les conclusions qui ont été faites en solution aqueuse selon la solubilité des halogénures d'argent étudiés, chlorures, bromures et iodures.

3°) Les solvants organiques favorisent la formation de complexes.

On donnera quelques valeurs des solubilités et produits de solubilité :

a) Solubilité dans l'eau, d'après WENGER et DUCKEST (116).

XAg	Produit de solubilité
ClAg	$= 2,0.10^{-10}$
BrAg	$= 6,5.10^{-13}$
IAg	$= 1,5.10^{-16}$

À 18°C, d'après LIESER (266), les valeurs seraient les suivantes :

XAg	Produit de solubilité
AgCl	$8,2.10^{-11}$
AgBr	$2,11.10^{-13}$
AgI	$3,16.10^{-17}$

et à 20°C

AgCl	$1,21.10^{-10}$
AgI	$4,5.10^{-17}$
Pour LATIMER, cité par LINGANE (8), à 25°C	
AgCl	$1,72.10^{-10}$
AgBr	$3,3.10^{-13}$
AgI	$8,5.10^{-17}$

b) Solubilité et produits de solubilité dans le méthanol.

D'après KOCH (117), les solubilités dans le méthanol sont les suivantes :

XAg	solubilité
ClAg	$3,9.10^{-7}$
BrAg	$3,0.10^{-8}$
IAg	$0,1.10^{-9}$

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

2. The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

3. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

4. The fourth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

5. The fifth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

6. The sixth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

7. The seventh part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

8. The eighth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

9. The ninth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

10. The tenth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$, where a_n are the coefficients of the power series.

En supposant que les halogénures d'argent sont entièrement dissociés, chaque molécule dissoute de XAg donnant un ion X^- et un ion Ag^+ , les produits de solubilité dans le méthanol sont les suivants :

XAg	Produit de solubilité
ClAg	$(3,9)^2 \cdot 10^{-14} = 15,2 \cdot 10^{-14}$
BrAg	$(3,0)^2 \cdot 10^{-16} = 9 \cdot 10^{-16}$
IAg	$(0,1) \cdot 10^{-18} = 0,01 \cdot 10^{-18}$ $= 1 \cdot 10^{-20}$

D'après MAC FARLANE et HARTLEY (149), les produits de solubilité dans CH_3OH sont les suivants :

XAg	Produit de solubilité
AgCl	$8,9 \cdot 10^{-14}$
AgBr	$5,8 \cdot 10^{-16}$
AgI	$6,0 \cdot 10^{-19}$

Ces chiffres sont voisins de ceux de KOCH.

c) Solubilité et produits de solubilité dans l'éthanol.

Toujours d'après KOCH (117)

XAg	Solubilité
ClAg	$9,6 \cdot 10^{-8}$
BrAg	$8,7 \cdot 10^{-9}$
IAg	$2,1 \cdot 10^{-10}$

d'où les produits de solubilité suivants :

XAg	Produit de Solubilité
ClAg	$92,2 \cdot 10^{-14}$
BrAg	$75,7 \cdot 10^{-18}$
IAg	$4,41 \cdot 10^{-20}$

L'insolubilité est donc plus grande dans l'éthanol.

Et D'après MAC FARLANE et HARTLEY (149), dans C_2H_5OH , les produits de solubilité sont les suivants :

XAg	Produit de solubilité
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-14}$
AgBr	$1,0 \cdot 10^{-16}$
AgI	$1,4 \cdot 10^{-19}$

Ces chiffres divergent notablement de ceux de KOCH.

MIYAMOTO et KOIZUMI (262) ont donné les solubilité de BrAg dans l'éthanol selon les proportions eau-éthanol.

d) Solubilité dans les solvants hydro-organiques.

En réalisant les titrages non pas dans des solvants organiques ne contenant qu'une partie infime d'eau, mais dans des solvants mixtes à pourcentage déterminé d'eau et de solvant organique, la solubilité des halogénures d'argent dans un tel solvant, étant fonction du pourcentage de solvant organique, pourra être fixée à la valeur voulue.

DESCHAMPS (118) a montré que la solubilité du chlorure d'argent dans l'acétone variait linéairement avec le % d'eau.

Pour IAg, MACKA (167) a donné les valeurs des produits de solubilité IAg, et de ses complexes, dans les mélanges eau-acétone.

En conclusion, les solvants organiques permettent d'accroître considérablement l'insolubilité des halogénures d'argent ; ainsi, à une même concentration initiale, nous retrouverons la sensibilité du dosage des iodures dans l'eau, pour le dosage des bromures dans le méthanol, et pour celui des chlorures dans l'éthanol.

Par addition de solvants organiques à l'eau dans un % convenable, il sera possible de déterminer des valeurs intermédiaires pour les produits de solubilité des différents halogénures d'argent.

En se rapportant aux dosages des iodures d'argent, très insolubles, même dans l'eau, on pourra supposer en première approximation, qu'en augmentant l'insolubilité des bromures ou chlorures d'argent, les observations faites quant aux dosages des iodures pourront être étendues aux autres halogénures.

Enfin, on se rappellera que si d'une part les solvants organiques augmentent l'insolubilité des précipités, ils favorisent aussi la formation de complexes solubles susceptibles de perturber les dosages ; ces solvants devront de plus être suffisamment ionisants.

DISSOCIATION DE NO_3Ag DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Si les solvants organiques permettent de diminuer la solubilité des halogénures d'argent, ces solvants organiques peuvent aussi influencer la dissociation de NO_3Ag des solutions titrantes qui seront réalisées avec un solvant de même nature que celui pris pour dissoudre la prise d'essai.

D'après GRIFFITHS et LAWRENCE (248) NO_3Ag est encore très sensiblement dissocié même en solvant pur, dans l'éthylène glycol, ainsi que dans l'éthylène glycol et l'eau, ou l'éthylène glycol avec 1 % pyridène et 1,62 % de quinoléine. La dissociation est largement contrôlée par la constante diélectrique du milieu.

Par contre, dans l'acétone, GRIFFITHS et LAWRENCE (249), 10 % de NO_3Ag serait seulement dissocié à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$.

Finalement, on s'assurera devant des résultats expérimentaux aberrants en solvant organique, que le solvant utilisé est suffisamment ionisant.

LAVAGE DES PRÉCIPITÉS XAg PAR LES SOLVANTS PURS.

Il est difficile de laver d'une manière satisfaisante un précipité d'halogénure d'argent, par du solvant pur ; ainsi, JOHNSON et HULET (119) ont montré qu'un lavage répété d'un précipité de ClAg par de l'eau pure, entraîne plus d'ions Cl^- que d'ions Ag^+ : par conséquent, un tel lavage déplace plus facilement les ions Cl^- que les ions Ag^+ , et les caractères du précipité sont donc modifiés.

On opposera cette observation aux observations ayant montré, par contre, que dans les précipités, Ag^+ est plus mobile que X^- .

Ces mêmes auteurs remarquent également que les ions Ag^+ qui ont été retenus par le précipité, sont élués lentement, lorsque le précipité est traité par NO_2H à l'état dilué ou concentré ; les ions H^+ déplacent donc bien les ions Ag^+ qui avaient été adsorbés.

En conclusion, l'état du précipité risque donc d'être modifié de manière sensible par un simple lavage dans du solvant pur, et les expériences alors entreprises sur un tel précipité ne pourront être rapportées au précipité initial.

INFLUENCE DE LA LUMIERE SUR LES PRECIPITES D'HALOGENURE D'ARGENT.

Il faut distinguer cette action de la lumière, selon qu'elle s'exerce sur la composition d'un précipité sec, sur un précipité en formation dans sa solution mère, ou sur les valeurs mêmes des produits de solubilité.

1°) L'exposition normale d'un précipité à la lumière, d'après LUNDELL et HOFFMAN (120), en accord avec de nombreux auteurs, montre que la lumière ne donne pas de pertes appréciables en poids pour le précipité.

2°) L'exposition à la lumière d'un précipité en formation dans sa solution mère, est nuisible, si la solution est exposée à une lumière très vive ; elle est par contre très limitée pour une lumière normale.

Une exposition de 5 heures à la lumière d'un arc électrique introduit une erreur pouvant atteindre 0,6 %. A une lumière normale, l'erreur atteint seulement 0,2/1.000 dans la précipitation des chlorures, et 0,1/1.000, dans le cas de la précipitation de l'ion Ag^+ .

Cette action est bien due à l'action de la lumière sur le précipité et non sur l'électrode.

En effet, d'après SHINICHI KIKUCHI et HIROSHI NOZAKI, YUSHI HOMANO, SEIYA SAKAINO, si l'on éclaire une électrode de Pt plongeant dans une suspension XAg , que ce soit AgCl , AgBr et AgI , par photolyse, des ions X^- sont libérés, et le potentiel de mesure est fonction des ions X^- dissous (316).

3°) Influence directe sur les produits de solubilité.

D'après FRIEDRICH, HAHN et SCHULZ (121), si l'on détermine les solubilités par titrage potentiométrique, il n'y aurait pas de différence entre les mesures effectuées à la lumière ou à l'obscurité.

En conclusion, les précipités secs sont pratiquement insensibles à la lumière ; les précipités en formation dans la solution mère, sont sensibles à la lumière : on peut envelopper la cuve de titrage dans du papier noir, pour éviter un éclairage direct ; il n'est certainement pas nécessaire de placer la solution dans l'obscurité complète.

Enfin, les produits de solubilité ne sont pas modifiés par la lumière.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PRECIPITATION.

On se ~~rap~~portera au chapitre de thermodynamique pour étudier l'influence de la température sur les solubilités, et produits de solubilité des halogénures d'argent; et partant, sur la sensibilité des dosages.

Certains auteurs ont donné des formules qui relient produits de solubilité et température : ainsi, OWEN (122), donne pour ClAg la formule suivante :

$$\log K = 9,2496 - \frac{4,544}{T} - 0,012598 T. \quad T \text{ est la température absolue.}$$

Le produit de solubilité diminue donc avec la température.

Rappelons que par la modification des produits de solubilité, la température sera susceptible de modifier l'évolution des précipités et par conséquent, même dans le cas d'un dosage mis au point pour une concentration déterminée d'halogénure, on devra fixer les limites de température entre lesquelles la technique mise au point est considérée comme valable.

INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LES PAROIS.

SCHONFELD et BRUDA (166), étudiant l'adsorption des ions sur des surfaces de papier ou de verre, à l'aide d'ions radioactifs (Pb et Ra), ont montré que cette adsorption résultait d'un échange ionique sur les groupements ~~carboxyliques~~ carboxyliques pour le papier, et siliciques pour le verre. L'adsorption sur le verre n'est pas toujours réversible. Les cations sont ~~dis~~ déplacés par les ions H^+ ; les anions ne sont pas adsorbés.

HINZ (263) précise que l'adsorption et les échanges d'ions sur une surface de verre ne diffèrent pas des échanges de cations sur des substances telles que la glauconite, les gels de silice ou les résines synthétiques ; les études ont été faites avec des ions strontium marqués par $\text{Sr}89$ radioactif ; l'adsorption reste superficielle et réversible ; enfin l'adsorption est sensiblement la même sur le verre ordinaire ou la silice ; l'adsorption augmente rapidement après traitement du verre selon la série suivante : SO_4H_2 à 12 % Cr_2O_3 ; HCl ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; graisses ; l'adsorption diminue très rapidement comme décroît le pH, en dessous de $\text{pH} = 5,1$. L'adsorption est nulle pour des pH inférieurs à 1,8.

Donc, l'adsorption éventuelle susceptible de perturber les dosages opérant à des concentrations inférieures à 10^{-5} , sera évitée en milieu acide.

CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA PRECIPITATION.

L'étude de la précipitation a permis de mettre en évidence les notions suivantes :

La précipitation évolue selon quatre étapes successives : la première étape, plutôt préliminaire, est celle qui précède la saturation de la solution en molécules XAg dissoutes ; la deuxième est celle de la formation d'un précipité colloïdal qui a un aspect laiteux, et qui est formé de micelles en suspension ; la troisième est celle de la floculation par coagulation des micelles de la suspension colloïdale : elle voit le précipité se sédimenter ; enfin, la quatrième étape, avec remaniement du précipité par dissolution et recristallisation.

La première étape de la précipitation, étant donné le degré élevé de dissociation des molécules dissoutes, XAg , se traduit pratiquement comme une simple dilution, dans la solution en titrage, de l'ion titrant ; aussi, si l'on dose un ion X^- par l'ion Ag^+ , le potentiel mesuré s'élèvera en fonction de la concentration en ions Ag^+ de la solution en titrage ; dans le cas du dosage inverse, le potentiel mesuré ne variera pas, puisque les ions Ag^+ n'auront pas commencé leur précipitation. Les quantités $|XAg|$ dissoutes, et non dissociées, ont pu être mesurées par LIESER ; ces quantités sont minimales mais enlèvent à la notion de $|XAg|$ tout caractère hypothétique.

La deuxième étape est celle de la saturation de la solution en halogénure d'argent dissous, de la formation des germes de cristallisation et de la transformation de ces germes en micelles colloïdaux.

a) Le premier temps de cette deuxième étape est l'apparition des germes de cristallisation, qui sont les éléments fondamentaux du précipité ; la nucléation n'est pas nécessaire à la formation du précipité, si des germes de cristallisation sont ajoutés au précipité sursaturé ; mais cette précipitation arrête alors toute autre nucléation ; si la concentration atteinte en halogénures d'argent n'atteint pas 10 fois la valeur du produit de solubilité, les germes seront très nombreux, conduisant à un précipité dispersé ; par contre, ils seront peu nombreux et les grains de précipité en formation seront beaucoup plus gros, pour des concentrations supérieures ; cette propriété a permis de faire une analogie entre la cristallisation des solutions et la surfusion des liquides pour lesquels il est défini une zone de pouvoir de cristallisation élevé et une zone de vitesse de cristallisation élevée.

L'homogénéité des germes de cristallisation augmente avec l'abaissement de la température, et la diminution de la vitesse d'addition des réactifs ; le nombre des germes diminue avec la vitesse d'addition de la solution précipitante, et avec la durée du vieillissement, avant la précipitation.

Enfin, la nucléation est très rapide en solvant organique.

De cette étude, il s'en suit qu'il est recommandé d'effectuer les précipitations, tout au moins dans leur début, de manière très progressive.

b) Les germes de cristallisation se développent en adsorbant les ions libres X^- ou Ag^+ de la solution, et non pas par polymérisation des molécules dissoutes IAg .

On notera que les ions Ag^+ diffusent dans les précipités XAg , 1.000 fois plus vite que les ions Cl^- ou Br^- : on retiendra la possibilité d'un phénomène de vieillissement des solutions du cation précipitant.

L'extension spatiale des liaisons entre les atomes X^- et Ag^+ ordonne les différents atomes du précipité en des cristaux caractérisés par la distribution géométrique de leurs éléments. Chaque cristal se développe et perfectionne sa structure par redissolution et recristallisation des couches superficielles, phénomène qui se traduit dans les minutes qui suivent la précipitation, par une diminution importante de la solubilité du précipité.

Parallèlement à ce phénomène, les cristaux d'halogénures d'argent tendent à se développer, les plus gros au détriment des plus petits, afin que le rapport de la surface du précipité par rapport à son volume, aille en diminuant.

c) Mais comme la solution comporte généralement un excès d'ions positifs ou négatifs, que ce soit les ions de la précipitation ou des ions quelconques, chaque grain de précipité se trouve rapidement porteur d'une charge ou positive ou négative, et comme tous les grains de précipité ont même charge, ces grains restent en suspension dans la solution par répulsion électrostatique : le précipité est alors représenté par une suspension colloïdale de micelles d'halogénures d'argent.

Chaque micelle comporte en plus de ses ions adsorbés, une couche diffuse, dans la solution, constituée par les ions de charge contraire, qui assuraient l'électroneutralité des ions qui ont été adsorbés.

Le passage des ions entre la solution et le réseau cristallin, se fait en deux étapes réversibles : adsorption de l'ion hydraté puis déshydratation, cette deuxième phase contrôlant la vitesse de cristallisation (DAVIES et JONES). Pour GYULAI et BIELECK, il existerait entre le cristal et les ions de la solution une couche de transition prolongeant la structure du cristal, mais comportant à la fois des ions et des molécules d'eau (qui ne seraient plus des molécules d'hydratation des ions). Le cristal se développerait au détriment de cette couche de transition en excluant les molécules d'eau qui y étaient incorporées.

La quantité d'un ion adsorbé augmente avec la surface du précipité, sa concentration dans la solution mère et le carré de la température.

L'adsorption des ions augmente avec la masse atomique et la valence, ainsi qu'avec l'insolubilité des combinaisons avec l'ion argent, dans le cas de l'adsorption des différents halogénures.

L'adsorption des ions H^+ s'oppose à l'adsorption de l'ion Ag^+ et recommande le dosage en milieu acide, l'anion d'électroneutralité de l'ion H^+ étant choisi (SO_4^{--}) pour s'opposer à l'adsorption des ions X^- . L'adsorption est diminuée dans les solvants organiques.

L'adsorption sur les protéines qui perturbe les dosages argentopotentiométriques, est évitée en milieu acide.

Les ions halogénures sont plus adsorbables que les ions Ag^+ , si bien que point isoélectrique et point équivalent ne sont pas exactement superposables.

L'ion NO_3^- est plus adsorbable que l'ion Cl^- , d'où déplacement des ions Cl^- adsorbés en excès dans les précipités ; mais une concentration trop élevée en ions NO_3^- dans les solutions mères, doit conduire à des dosages par excès des ions Cl^- ; il n'en est pas de même pour l'ion SO_4^{--} , qui est déplacé par tous les ions X^- .

Les quantités d'ions adsorbées peuvent relever soit d'une adsorption vraie, soit par simple phénomène d'électroneutralité, donc dans la couche externe diffuse, selon la charge du micelle. Enfin, les métaux lourds sont plus adsorbés en solvant organique, sans que cette adsorption puisse être reliée à l'insolubilité du sel correspondant dans le solvant organique considéré.

La stabilité des micelles dépend des mêmes facteurs que ceux qui ont amené la formation des micelles : cette stabilité dépend de la charge des micelles, de la nature des ions adsorbés, de la dispersion de la couche ionique diffuse, de la nature du solvant et des ions qui y sont dissous, en particulier de la constante diélectrique ; mais elle dépend également des conditions dans lesquelles la précipitation a été pratiquée : vitesse d'addition du réactif précipitant, vitesse d'agitation, rapport pH/pAg, si bien qu'une technique satisfaisante dans des conditions déterminées de précipitation ne pourra être généralisée.

Les polyélectrolytes colloïdaux (agar-agar, gomme arabique...) ont une action stabilisatrice à condition de ne pas opérer à des températures inférieures à la température normale du laboratoire. Il a été montré que la concentration de certains de ces polyélectrolytes devait être assez élevée, pour qu'il y ait stabilisation.

Les agents tensioactifs anioniques ou cationiques sont stabilisants ou coagulants selon leur concentration.

La troisième étape de la précipitation voit le vieillissement naturel ou provoqué, qui conduit à la coagulation des micelles et à la floculation du précipité.

La coagulation des micelles s'accélère en neutralisant les facteurs de leur stabilisation : ainsi par addition d'ions de charge contraire dans la solution mère, on neutralise directement la charge des micelles, si les ions ajoutés sont polyvalents, ou par l'intermédiaire de la constante diélectrique du solvant, pour les ions monovalents.

Les sels BrAg sont particulièrement stables ; cette stabilité des sels XAg augmente avec leur dilution ; le pouvoir coagulant des cations et des anions augmente avec la valence et la masse atomique de l'ion considéré ; de même pour les anions ; SO_4^{--} manifeste un pouvoir coagulant supérieur à celui de Cl^- , NO_3^- , I^- , expliquant par là son action favorable sur la régularisation des précipitations expérimentales.

Il existe une action antagoniste non seulement pour les ions de charge contraire, mais également pour un même ion ; aussi, si l'on fait varier la concentration de l'anion coagulant, par exemple, puis celle du cation coagulant, on détermine ainsi de chaque côté du point isoélectrique, une zone de stabilité maxima, zones qui sont limitées par de nouvelles zones d'instabilité, retrouvées pour des concentrations élevées de ces ions coagulants.

Il existe une action antagoniste entre les ions de même signe, mais de charge différente, qui expliquerait un mode d'action différent de ces ions dans la stabilisation ou la coagulation des micelles.

Les non électrolytes agiraient sur la coagulation des précipités colloïdaux par modification de la constante diélectrique.

La dilution des sels obtenus en milieu concentré, peut amener leur floculation.

Le mélange de suspensions colloïdales de charge contraire conduit à leur coagulation réciproque, phénomène qui doit exister aux environs du point équivalent pour des précipités obtenus sous agitation insuffisante.

Les adsorbants accélèrent la nucléation, accroissent les zones de coagulation et les vitesses de coagulation des précipités colloïdaux. Cependant, des adsorbants trop énergiques peuvent au contraire stabiliser certains micelles. La coexistence de précipités et de suspensions colloïdales d'un même XAg a été observée.

La coagulabilité complète des sols XAg n'est possible que sur des sols XAg encore relativement jeunes et non dialysés.

Les agents tensioactifs ont une action coagulante prédominante lorsque leur chaînes carbonées sont les plus courtes.

La conductibilité de la solution mère c augmente au moment de la coagulation, mais plus encore par le remaniement du précipité qui libère les ions de la couche diffuse.

Les vitesses de coagulation varient considérablement même pour de faibles variations de concentration de l'électrolyte coagulant ; elles dépendent également de la solubilité du précipité, de la température, de la nature du solvant, de l'homogénéité des particules en suspension et de la concentration de celles-ci ; elle est d'autant plus élevée que la coagulation se produit plus loin du point isoelectrique ; mais si l'étape initiale de la coagulation dépend des conditions de la précipitation, l'étape finale en est indépendante et évolue toujours selon le même mode. Il est possible que la nature de la paroi du récipient dans lequel la précipitation est effectuée, influence l'évolution des précipités

La vitesse d'agitation est un facteur très important d'évolution des précipités.

Les suspensions colloïdales peuvent vieillir de manière spontanée, et l'on notera que dans le cas des micelles d'halogénure d'argent, s'ils sont au départ positifs, leur charge s'annulera peu à peu, puis deviendra négative, avec une nouvelle stabilisation des micelles.

Il est possible parfois de remettre en suspension les micelles qui ont été coagulés, soit par lavage de la couche d'ions flocculants qui a été adsorbé, soit par une recharge des micelles effectuée par d'autres ions : ce phénomène de peptisation est parfois spontané.

Par floculation, les micelles coprécipitent les ions flocculants, entraînant dans le précipité un peu de solution mère, d'autant plus que précipitation et floculation ont été menées plus rapidement.

La coprécipitation ne concerne pas les ions de même signe que le précipité, anions ou cations sauf Ag^+ et La^{+++} (sur IAg) : il semble donc préférable que les coagulations se produisent dans la partie des courbes de précipitation en excès X^- .

Les ions coagulants sont précipités en quantité équivalente, compte tenu de leurs valences ; les quantités coprécipitées sont plus importantes que ne le laissait prévoir les valeurs de coagulation ; enfin, les quantités coprécipitées sont indépendantes des concentrations de ces ions en solution.

La quantité d'ions coprécipités, augmente comme diminue la température, et ne diminuerait avec le vieillissement que pour des précipitations menées rapidement.

Enfin, dans une quatrième étape, s'effectue la recristallisation du précipité ; tout ce qui est étranger à la structure cristalline du précipité, est exclu du précipité.

Si dans le phénomène de recristallisation, les particules les plus grosses tendent à s'accroître au détriment des plus petites, on connaît certains précipités dont la recristallisation commence par une diminution de la taille des particules.

Cette recristallisation est favorisée, si le précipité est très dispersé ; elle est facilitée par l'élévation de la température de la solution, qui accroît la solubilité du précipité. La recristallisation est un phénomène qui est lent, pour BrAg elle est de l'ordre de 24 heures.

La vitesse de la recristallisation diminue avec le vieillissement préalable du sol coagulé ; elle est plus grande pour les précipités initialement bien dispersés (précipités colloïdaux). Cette vitesse de recristallisation diminue avec la concentration, dans la solution mère, de l'ion considéré.

Au cours de la recristallisation peuvent se produire des ruptures du cristal, au niveau de plans de distorsion du réseau cristallin, rupture qui diminuant la taille des cristaux, permettent à ceux-ci une nouvelle évolution.

Les précipités peuvent évoluer, même à sec, et à température ordinaire.

L'adsorption secondaire d'un deuxième précipité autour du premier est possible après la précipitation d'un premier précipité : elle est diminuée par une vitesse d'agitation élevée et un mélange progressif des réactifs précipitants ; cette adsorption diminue progressivement avec le temps.

La postprécipitation peut entraver la purification du précipité par phénomène de recristallisation ; elle peut concerner un sel apparemment trop soluble pour précipiter.

Les halogénures d'argent forment entre eux des cristaux mixtes, phénomène qui interfère avec la coprécipitation qui est importante étant donné la force d'adsorption des ions X^- sur les précipités d'halogénures d'argent, et la parenté des réseaux cristallins des différents XAg.

On doit noter que les expériences portant sur la seule formation de cristaux mixtes ne tiennent généralement pas compte des concentrations limites que doit avoir initialement l'halogénure le plus soluble dans la précipitation au sein d'une même solution de deux halogénures.

La coprécipitation au point équivalent des iodures serait plus importante pour Cl^- que pour Br^- .

La parenté cristalline XAg est plus grande entre Br^- et Cl^- , qu'entre I^- et les autres X^- ; le type de cristallisation du cristal mixte dépend des proportions des deux X^- , et des types différents peuvent coexister dans un même précipité ; quant à la forme des particules formées, elle dépend de la position du point équivalent, dans la précipitation considérée ; même des traces de l'un des halogénures suffisent à modifier la cristallisation de l'autre X^- .

Selon que les précipités seront très dispersés, en particulier en possédant l'état colloïdal, ou au contraire selon que la floculation sera prédominante, la distribution des halogénures dans ces cristaux mixtes sera homogène ou hétérogène. Cependant, en présence d'agents floculants, la distribution des X^- sera pratiquement homogène (pour $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$).

De plus, si la distribution homogène est plus régulière, dans une distribution hétérogène, la quantité coprécipitée de l'autre X^- sera plus faible.

Les halogénures d'argent sont susceptibles de former des complexes solubles surtout dans les solvants organiques, phénomène qui peut retarder la précipitation ou déplacer la position du point équivalent, tout en modifiant la forme des courbes de précipitation ; la formation de complexes est importante dans les solvants organiques.

Cette formation de complexes peut porter sur X^- , XAg , XAg_2 . Mais de si nombreux complexes ont pu être révélés, que l'on devrait plutôt, selon SCHULZ et TEZAK, évoquer la formation d'associations en proportions variables de Ag^+ et X^- .

A titre de complément, il est indiqué que le nitrate d'argent est plus ou moins hydrolysé dans les solutions, que les halogénures s'oxydent facilement, surtout les iodures, mais qu'inversement l'addition des ions Ag^+ au cours du titrage est susceptible de précipiter la moitié des quantités des halogènes déplacés.

Egalement, il a été montré que la solubilité des halogénures d'argent était très diminuée dans les solvants organiques. Le lavage des précipités d'halogénures d'argent entraîne plus facilement les ions X^- que l'ion Ag^+ . Enfin, les précipités ne doivent pas être soumis à des éclairages intenses, surtout lorsqu'ils sont maintenus dans les solutions mères.

Quant à l'adsorption sur les parois en verre du récipient de précipitation, elle ne peut concerner que Ag^+ , dont l'adsorption serait nulle en dessous de $\text{pH} = 5,1$.

Cette étude générale de la précipitation a révélé toute la complexité de ce phénomène, qui sera à l'origine de la plupart des difficultés qui seront rencontrées au cours du dosage argentopotentiométrique ; la technique potentiométrique par elle-même n'est pas à l'origine de ces difficultés, mais sa sensibilité, permet à ces phénomènes, de se révéler.

VI°) T E C H N I Q U E
=====

Ce chapitre sera développé d'une façon très sommaire, car d'une part, le montage titrimétrique a déjà été étudié au chapitre de la potentiométrie, et d'autre part, toutes les connaissances volumétriques indispensables, ou le problème de l'utilisation éventuelle du calcul statistique dans le cadre des dosages argentopotentiométriques, (dosages qu'il n'est pas possible dans les techniques classiques d'effectuer à plus de 2 à 4 exemplaires), seront reportés au chapitre 9, chapitre de documentation technique.

On trouvera dans ce chapitre 9, les détails qui facilitent la réalisation des dosages, et permettent à l'analyste de mettre plus rapidement au point une technique qui ne lui est pas familière ; on y retrouvera une technique de préparation satisfaisante de l'eau bidistillée (la méthode de WERBOBA), le moyen de contrôler la pureté physique des réactifs ; la difficulté de deshydrater les halogénures alcalins et le nitrate d'argent, sera évoquée.

Egalement au chapitre 9, seront joints des conseils sur la préparation des solutions, la pesée des réactifs avec les balances de précision, la préparation des solutions et leur conservation. Pour les instruments de volumétrie, seront exposées des méthodes personnelles de manipulation, d'entretien des pipettes ; on rappellera le phénomène de drainage des pipettes ; une méthode originale pour calculer facilement les variations de normalité des solutions en fonction de la température, sera développée ; on montrera que la pression atmosphérique ne varie pas de façon suffisante pour pouvoir influencer sensiblement la préparation des solutions destinées aux titrages argentopotentiométriques.

Enfin, toujours dans ce chapitre 9, sera discuté le nombre de dosages à effectuer pour chaque titrage, lorsque l'on veut, par utilisation des calculs statistiques, repousser encore plus loin les possibilités limites des titrages argentopotentiométriques.

On précisera donc uniquement dans ce chapitre 6, les principaux caractères des réactifs utilisés et leur préparation, ainsi que ceux des instruments de volumétrie qui ont été employés.

LES REACTIFS ET LEURS SOLVANTS.

1°) Les réactifs.

Les réactifs utilisés ont été des réactifs de pureté Rhône Poulenc (RP) ; ils ont donné toute satisfaction.

Pour s'assurer cependant de leur parfaite déshydratation, les halogénures alcalins (ClK, BrK, IK,) ont été pulvérisés au mortier, desséché 24 heures à 110°C, puis conservés plusieurs semaines sous vide sulfurique : les prélèvements du réactif nécessaire sont alors faits au fur-et-à-mesure des besoins.

Dans le cas de NO_3Ag , on s'est contenté de pulvériser, puis de conserver sous vide sulfurique, sans effectuer de dessiccation à l'étuve.

2°) Les solvants.

a) L'eau bidistillée a été préparée au fur-et-à-mesure des besoins au laboratoire, à partir d'une eau distillée normale, selon la méthode de WEBODA.

b) Les solvants organiques furent des produits Rhône Poulenc, de pureté RP.

LES SOLUTIONS.

Les réactifs ont été dosés, selon la précision nécessaire, soit avec une balance Prolabo au 1/10 de mg, ou avec une balance Mettler au 1/200 mg.

Les solutions ont été préparées dans la pièce des pesées, qui était climatisée, puis conservées à l'obscurité dans la pièce de titrage, afin d'être en équilibre thermique entre elles.

Les solutions à partir de la concentration N/1.000, sont préparées par dilution dans de petits ballons jaugés des solutions concentrées, et renouvelées chaque jour.

Les solutions mères étaient en concentrations normales ou décimales. Une même fiole jaugée a été utilisée comme fiole étalon, pour préparer toutes les solutions mères, afin de minimiser une première erreur importante, sur les solutions en préparation. Avant de compléter le niveau de la fiole, il a été attendu une douzaine d'heures, afin d'assurer, d'une manière spontanée, l'équilibration de la solution, au point de vue thermique ou de la concentration (l'agitation étant à elle seule insuffisante).

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

Pour faciliter la conservation des solutions, on pourrait acidifier très légèrement les solutions de nitrate d'argent par de l'acide nitrique pour diminuer l'adsorption des ions Ag^+ et les stabiliser. On pourrait également alcaliniser très légèrement les solutions d'halogénures pour éviter les pertes d'halogénures.

Les solutions de nitrate d'argent seront de plus conservées dans des flacons enveloppés de papier noir.

La variation de la normalité des solutions avec la température peut être éventuellement calculée par la formule :

$$N_t = N(1,0018 - \alpha t) \quad t = \text{température d'utilisation de la solution préparée à } 20^\circ\text{C. (voir chapitre 9).}$$

LES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.

Il n'a pas été utilisé de burettes, mais seulement des pipettes et des micropipettes ; reliées par tube de caoutchouc à une seringue, les pipettes et micropipettes peuvent être utilisées pour délivrer progressivement les réactifs titrants, comme on l'aurait fait d'une burette.

Pipettes et micropipettes doivent être "dégraissées" tous les jours, par un contact de quatre minutes avec de la potasse alcoolique, suivi d'un rinçage approprié. (voir chapitre 9)

Il a pu ainsi être obtenu une excellente précision dans les mesures volumétriques.

Notons que dans l'utilisation des pipettes et micropipettes, étant donné le temps assez long qui s'écoule dans les dosages argentopotentiométrique entre deux points successifs de la courbe de précipitation, les temps d'écoulement ont toujours pu être assez longs pour que les phénomènes de drainage puissent être négligés.

CONCLUSION.

La lecture de ce chapitre devra être complétée en se reportant au chapitre 9 de documentation technique. On rappellera en attendant, que réactifs et solvants doivent être des produits de pureté analytique, que les précautions particulières doivent être prises pour s'assurer de la parfaite déshydratation des réactifs titrants, non seulement à leur arrivée au laboratoire, mais à tout moment.

1. The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It then goes on to describe the various methods used to collect and analyze data.

3. The next section deals with the results of the experiments conducted over a period of six months.

4. Finally, the paper concludes with a summary of the findings and some suggestions for further research.

5. The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

6. It then goes on to describe the various methods used to collect and analyze data.

7. The next section deals with the results of the experiments conducted over a period of six months.

8. Finally, the paper concludes with a summary of the findings and some suggestions for further research.

9. The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

10. It then goes on to describe the various methods used to collect and analyze data.

11. The next section deals with the results of the experiments conducted over a period of six months.

12. Finally, the paper concludes with a summary of the findings and some suggestions for further research.

Une balance au 1/10 de mg est généralement suffisante. Une fois qu'elles ont été préparées, les solutions seront conservées dans la pièce de titrage et à l'obscurité.

Les solutions à partir de la dilution N/1.000 sont préparées extemporanément.

La variation de la normalité des solutions peut être le cas échéant facilement calculée par la formule :

$$N_t = N(1,0018 - \alpha)$$

La solution ayant la normalité N à 20°C.

Pipettes et micropipettes ont été utilisées à la manière de burettes ; elles doivent être "dégraissées" tous les jours.

